

DETERMINATION PAR SPECTROMETRIE X ET Y
HAUTE RESOLUTION, D'ELEMENTS TRACES APRES
PRECONCENTRATION ET ACTIVATION NEUTRONIQUE.
(APPLICATION AUX EAUX NATURELLES)

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Claude BERGERIOUX
originaire de France

THÈSE N° 1814

Clausthal-Zellerfeld
Böneck-Druck

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

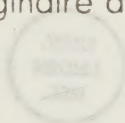
DETERMINATION PAR SPECTROMETRIE X ET γ
HAUTE RESOLUTION, D'ELEMENTS TRACES APRES
PRECONCENTRATION ET ACTIVATION NEUTRONIQUE.
(APPLICATION AUX EAUX NATURELLES)

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Claude BERGERIOUX
originaire de France



THÈSE N° 1814

Clausthal-Zellerfeld
Böneck-Druck

1977

de Messieurs
La faculté des sciences, sur le préavis ~~du professeur~~ W. HAERDI, professeur
ordinaire et directeur de thèse, P. LERCH, professeur (Université -
Lausanne), R. BEELER, chargé de recherches (Dpt. de physique nucléaire
et corpusculaire - Genève).

autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les
propositions qui y sont énoncées.

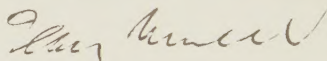
GENÈVE, le 14 juin

1977

Le Doyen :

Thèse

---1814---



Jean MULLER



Les recherches faisant l'objet de la présente thèse
ont été effectuées dans les Laboratoires de Chimie
Minérale et Analytique, sous la direction de Monsieur
le Professeur W. Haerdi.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude
à mon directeur de thèse
Monsieur le Professeur
W. Haerdi

pour l'intérêt et le dynamisme avec lesquels il a
guidé mes recherches, et pour l'enthousiasme qu'il
a su me communiquer au cours de ces recherches.

Mes remerciements vont également au professeur
R. Beeler et à l'Equipe du Réacteur, ainsi qu'à mes
camarades et aux membres du personnel administratif
et technique du groupe pour leur constante et amicale
collaboration.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
P R E A M B L E	1
<u>P R E M I E R E P A R T I E</u>	
ETUDE DES INTERFERENCES PROVOQUEES PAR UN RAYON- NEMENT γ OU UNE EMISSION β SUR UN SPECTRE DE PHOTONS DE BASSE ENERGIE	2-31
I N T R O D U C T I O N	2-3
<u>CHAPITRE I</u>	<u>INTRODUCTION A LA SPECTROMETRIE X</u>
	<u>A HAUTE RESOLUTION</u>
I-1	RAPPELS THEORIQUES 3-16
I-1-1	Emissions de photons de basse énergie d'origine nucléaire 3-8
I-1-1-1	Emission de rayons X caractéris- tiques 3-6
	(a) Capture électronique 3-5
	(b) Conversion interne 5-6
I-1-1-2	Photons γ de basse énergie 7-8
I-1-2	DéTECTEURS semi-conducteurs 9-16
I-1-2-1	Principe de fonctionnement 9-11
I-1-2-2	Différents types de détecteurs 11-16
I-2	LE SPECTROMETRE X A HAUTE RESOLUTION 16-19
I-2-1	Le détecteur 17
I-2-2	Système d'amplification 18-19

		<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE II</u>	<u>CONDITIONS EXPERIMENTALES</u>	20-22
II-1	SOURCES RADIOACTIVES	20
II-2	IRRADIATIONS	21
II-3	COMPTAGE	21
II-4	PROCEDURE	21-22
<u>CHAPITRE III</u>	<u>RESULTATS</u>	23-31
III-1	INTERFERENCES PROVOQUEES PAR LE RAYONNEMENT γ DE HAUTE ENERGIE SUR LA DETECTION DES PHOTONS DE BASSE ENERGIE AU MOYEN D'UN LEPD	23-29
III-1-1	Influence du rayonnement γ de haute énergie sur le bruit de fond du spectre des photons de basse énergie	23-24
III-1-2	Influence du rayonnement γ de haute énergie sur la détection d'un rayonnement de basse énergie	23 25-29
III-2	INTERFERENCES PROVOQUEES PAR UNE EMISSION β SUR LA DETECTION DES PHOTONS DE BASSE ENERGIE AU MOYEN D'UN LEPD	29
III-2-1	Influence sur le bruit de fond d'un spectre de basse énergie	29-30
III-2-2	Influence sur la détection du rayonnement de basse énergie	29
III-3	CONCLUSION	29-31

S E C O N D E P A R T I E

ETUDE DE LA PRECONCENTRATION D'ELEMENTS TRACES		
ET ULTRA-TRACES DANS LES EAUX NATURELLES SUR		
FILTRES ECHANGEURS D'IONS ET CHELATANTS EN VUE		
D'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE COUPLEE A		
LA SPECTROMETRIE X ET γ A HAUTE RESOLUTION		32-104
I N T R O D U C T I O N		32-36
<u>CHAPITRE I</u>	CONDITIONS EXPERIMENTALES	37-44
I-1	APPAREILLAGE ET REACTIFS	37-40
I-1-1	Instrumentation de préconcen- tration	37-38
I-1-2	Réactifs	37 39-40
I-2	IRRADIATIONS	40
I-3	COMPTAGES	40-41
I-4	PROCEDURE	41-44
I-4-1	Procédure utilisée pour l'étude de l'influence du pH ou de la concentration en complexant sur le rendement de préconcentration, et pour la cinétique de préconcentra- tion	41-43
	(a) Au moyen de traceurs radio- actifs	41-42
	(b) Au moyen de l'activation neutronique	42-43

	<u>Pages</u>
I-4-2	Procédure utilisée pour l'étude de la répartition des éléments préconcentrés dans l'épaisseur du filtre 43-44
	(a) Au moyen de traceurs radio- actifs 43
	(b) Au moyen de l'activation ' neutronique 43-44
I-4-3	Procédure utilisée pour l'étude de l'influence du volume de l'échantillon sur le rendement de préconcentration 44
I-4-4	Procédure utilisée pour l'étude de la décontamination en élément interfèrent 44
<u>CHAPITRE II</u>	<u>ETUDE DES FILTRES CELLULOSE</u>
	<u>PHOSPHATE</u> 45-59
INTRODUCTION	45-46
II-1	ETUDE DE LA PRECONCENTRATION 46-56
II-1-1	Résultats 46-55
II-1-1-1	Influence du pH sur le rendement de préconcentration 46-49
II-1-1-2	Etude de la cinétique de pré- concentration 48 50-52
II-1-1-3	Etude de la répartition des élé- ments préconcentrés dans l'épais- seur du filtre 53-54

		<u>Pages</u>
II-1-1-4	Etude de l'influence du volume de l'échantillon à préconcentrer sur le rendement de préconcentration	54-55
II-1-1-5	Etude de la décontamination en élément interférent	55
II-1-2	Conclusion	56
II-2	ETUDE DES CONDITIONS D'APPLICATION DE LA PRECONCENTRATION SUR FILTRES CELLULOSE PHOSPHATE A L'ACTIVATION NEUTRONIQUE	56-59
II-2-1	Résultats	57-59
II-2-1-1	Irradiations à faible flux	57
II-2-1-2	Irradiations à flux élevé	57
II-2-1-3	Tests de la technique d'analyse	58-59
II-2-2	Conclusion	58
<u>CHAPITRE III</u>	<u>ETUDE DES FILTRES CHARGES DE</u>	
	<u>RESINE ANIONIQUE</u>	60-88
III-1	INTRODUCTION	60
III-1-1	Préconcentration des chloro-complexes	60-65
III-1-2	Préconcentration des cyano-complexes	65-72
III-2	ETUDE DE LA PRECONCENTRATION DES CHLOROCOMPLEXES SUR RESINES ANIONIQUES	73-78

		<u>Pages</u>
III-2-1	Résultats	73-77
III-2-1-1	Etude de la cinétique et du rendement de préconcentration	73-75
III-2-1-2	Etude de la répartition de l'élément extrait dans l'épaisseur du filtre	75-76
III-2-1-3	Etude de l'influence du volume de l'échantillon sur le rendement de préconcentration	76-77
III-2-1-4	Etude de la décontamination en éléments interférents	77
III-2-2	Conclusion	78
III-3	ETUDE DE LA PRECONCENTRATION DES CYANOCOMPLEXES SUR FILTRE CHARGES DE RESINE ANIONIQUE	78-85
III-3-1	Résultats	78-85
III-3-1-1	Etude de la cinétique et du rendement de préconcentration	78-81
III-3-1-2	Etude de l'influence du pH sur le rendement de préconcentration	81-82
III-3-1-3	Etude de l'influence de la concentration en agent complexant sur le rendement de préconcentration	82-83
III-3-1-4	Etude de la répartition de l'élément préconcentré dans l'épaisseur du support	83

		<u>Pages</u>
III-3-1-5	Etude de l'influence du volume de l'échantillon sur le rendement de préconcentration	84
III-3-1-6	Etude de la décontamination en éléments interférents	84-85
III-3-2	Conclusion	85
III-4	ETUDE DE L'APPLICATION A L'ACTI- VATION NEUTRONIQUE DE CES TECHNI- QUES DE PRECONCENTRATION D'ELEMENTS TRACES SUR FILTRES CHARGES DE RESINE ANIONIQUE	85-88
III-4-1	Mode opératoire	86
III-4-2	Résultats	86-88
III-4-2-1	Spectrométrie X (a) Irradiations à haut flux (b) Irradiations à faible flux	86-88 86-87 88
III-4-2-2	Spectrométrie gamma	88
III-4-3	Conclusion	88
<u>CHAPITRE IV</u>	<u>ETUDE DE FILTRES POSSEDANT DES GROUPEMENTS CHELATANTS</u>	89-104
IV-1	METHODE DE SYNTHESE	90
IV-2	ETUDE DE LA PRECONCENTRATION SUR FILTRES POSSEDANT DES GROUPEMENTS CHELATANTS	90-103
IV-2-1	Résultats	90-103
IV-2-1-1	Etude préliminaire	90-96

		<u>Pages</u>
IV-2-1-2	Etude et optimisation des paramètres de préconcentration	96-103
	(a) Influence du pH sur le rendement de préconcentration	96-100
	(b) Influence de la nature de l'élément à préconcentrer et de sa concentration sur la cinétique de préconcentration	100-101
	(c) Capacité d'échange des filtres	102
	(d) Influence du volume de l'échantillon sur le rendement de préconcentration	103
	(e) Etude de la décontamination en sodium	103
IV-3	ETUDE DE L'APPLICATION DE LA PRE-CONCENTRATION SUR FILTRES CHELATANTS A L'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE	104

T R O I S I E M E P A R T I E

EXEMPLES D'APPLICATIONS DES METHODES DE PRECONCENTRATION SUIVIE D'ACTIVATION NEUTRONIQUE ET SPECTROMETRIE X ET γ A HAUTE RESOLUTION

<u>CHAPITRE I</u>	<u>ANALYSE D'ECHANTILLONS D'EAU DU LAC LEMAN</u>	105-122
I-1	CONDITIONS EXPERIMENTALES	105-108
I-1-1	Appareillage et réactifs	105-106
I-1-2	Irradiations	106
I-1-3	Comptage	106

		<u>Pages</u>
I-1-4	Procédure	106-108
I-2	RESULTATS	109-113
I-3	DISCUSSION	109 114-122
I-3-1	Dosage de l'uranium	109 114-121
	(a) Par préconcentration sur filtres cellulose phosphate	109 114-115
	(b) Par préconcentration sur filtres chargés de résine anionique	115-120
	(c) Par préconcentration sur filtres chélatants	121
I-3-2	Dosage du mercure	121-122
I-3-3	Dosage des autres éléments	122
<u>CHAPITRE II</u>	<u>DETERMINATION DE TRACES D'URANIUM</u> <u>ET DE TERRES RARES PAR PRECONCEN-</u> <u>TRATION SUR FILTRE CELLULOSE</u> <u>PHOSPHATE</u>	123-130
II-1	DOSAGE D'URANIUM DANS DES ECHAN- TILLONS D'EAU DOUCE NATURELLE	123-128
II-1-1	Procédure	124-125
II-1-2	Résultats	125-127
II-1-3	Discussion	127-128
II-1-3-1	Discussion des résultats des ana- lyses du Rhône et de l'Arve à Genève	127

		<u>Pages</u>
II-1-3-2	Discussion des résultats des dosages effectués le long du Trient	127-128
II-2	DOSAGE DE TERRES RARES DANS DES ECHANTILLONS DE ROCHES	128-130
II-2-1	Procédure	129
II-2-2	Résultats	130
II-2-3	Discussion	130
<u>CHAPITRE III</u>	<u>ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS</u>	
	<u>TRACES LE LONG DU RHONE VALAISAN, DU</u>	
	<u>GLACIER AU LAC LEMAN (Applications</u>	
	<u>de la préconcentration sur filtres</u>	
	<u>chargés de résine anionique)</u>	131-151
INTRODUCTION		131-132
III-1	DETERMINATION DES PARAMETRES PHYSICOCHEMQUES DE L'EAU	133-135
III-1-1	Appareillage et réactifs	133-134
III-1-2	Résultats	134-135
III-2	DOSAGE DE QUELQUES ELEMENTS TRACES DANS LES ECHANTILLONS D'EAU	134 136
III-2-1	Conditions expérimentales	134 136
III-2-2	Résultats	136-137

	<u>Pages</u>
III-3	DOSAGE DE QUELQUES ELEMENTS
	TRACES CONTENUS OU ADSORBES SUR
	LES SEDIMENTS
	136
	138-139
III-3-1	Procédure
	136
	138
	(a) L'extraction par le cyanure
	138
	(b) L'extraction par l'acide
	chlorhydrique
	138
III-3-2	Résultats
	138-139
III-4	DISCUSSION
	140-151
III-4-1	Discussion des paramètres
	physicochimiques
	140-141
III-4-2	Discussion des méthodes et des
	résultats des dosages des élé-
	ments traces
	142-150
III-4-2-1	Dosages des éléments dissouts
	142
	143-146
III-4-2-2	Dosages des éléments adsorbés
	sur les sédiments
	142
	147-150
III-4-3	Interprétation
	150-151
BIBLIOGRAPHIE	152-155

Au cours des dix dernières années, les problèmes des pollutions et perturbations des équilibres naturels par les éléments traces ont fortement sensibilisé l'opinion publique. Comme conséquence, un regain d'activité a été enregistré dans la recherche des méthodes analytiques ayant des limites de sensibilité de l'ordre du microgramme et moins dans une grande variété de matrices.

Certaines techniques, telles que la fluorescence X, l'absorption atomique, l'analyse par activation, etc., permettent l'analyse de traces, mais chacune de ces méthodes a ses propres limitations. L'analyse par activation neutronique, qui a été choisie pour ce travail, est une méthode relativement onéreuse. Toutefois, elle permet d'effectuer des analyses panoramiques avec une excellente sensibilité pour un grand nombre d'éléments.

Le but de ce présent travail est l'étude et la mise au point de techniques d'analyse d'éléments traces dans les eaux naturelles par activation neutronique suivie de spectrométrie X et γ à haute résolution.

Dans une première partie, les possibilités et limites de la spectrométrie X en analyse par activation neutronique ont été étudiées.

La deuxième partie de ce travail comprend l'étude de supports de préconcentration et leur application à l'analyse par activation neutronique suivie de spectrométrie X et γ .

Finalement, dans une troisième partie, ces méthodes ont été appliquées à l'étude d'éléments traces dans les milieux naturels.

P R E M I E R E P A R T I E

ETUDE DES INTERFERENCES PROVOQUEES PAR UN RAYONNEMENT γ OU UNE EMISSION β SUR UN SPECTRE DE PHOTONS DE BASSE ENERGIE

INTRODUCTION

Ce n'est qu'en 1967 que la spectrométrie X a pour la première fois été utilisée en analyse par activation neutronique par SCHENBERG et ses collaborateurs (1) pour la détermination du brome. Jusque-là, peu d'attention avait été portée aux rayonnements X d'origine nucléaire, à leur possible détection et quantification en d'analyse par activation.

En 1969, K.K.S. PILLAY et W.W. MILLER ont montré les applications possibles dans un article intitulé "Characteristic X-rays from (n, γ) products and their utilization in activation analysis" (2).

L'apparition des détecteurs semi-conducteurs a ensuite contribué à l'essor de cette technique qui n'est encore que peu appliquée. Dès lors, les premières applications vont apparaître, applications à l'analyse des polluants atmosphériques (3, 4), des roches (5, 6, 7), des échantillons biologiques (7, 8, 9, 10, 11).

Mais aucun de ces travaux n'a présenté une étude systématique des possibilités et des limites de cette technique.

C'est pourquoi nous nous sommes proposés de faire une étude des interférences possibles dues au rayonnement γ et à l'émission β de la matrice sur la spectrométrie X.

Dans cette première partie, après un bref rappel du fonctionnement des détecteurs semi-conducteurs, nous avons évoqué les différents aspects de la spectrométrie X. Ensuite, nous avons étudié les interférences provoquées par un rayonnement γ puis par une émission β sur la détection du rayonnement de basse énergie, la détection se faisant au moyen d'un spectromètre X, semi-conducteur, du type germanium intrinsèque.

CHAPITRE I

INTRODUCTION A LA SPECTROMETRIE X A HAUTE RESOLUTION

I-1 RAPPELS THEORIQUES (12 à 17)

I-1-1 Emissions de photons de basse énergie d'origine nucléaire

I-1-1-1 Emission de rayons X caractéristiques

(a) Capture électronique

Dans ce mode de décroissance, le noyau radioactif qui se désintègre capte un électron du cortège électronique. Ce processus est compétitif à la radioactivité β^+ , car à la place d'émettre un positon, il y a absorption de matière par le noyau.



Pour satisfaire le principe de conservation du nombre des leptons comme celui du spin nucléaire, la capture électronique est accompagnée de l'émission d'une particule matérielle non chargée et de masse pratiquement nulle, le neutrino (ν).

A l'intérieur du noyau radioactif, la transformation suivante a lieu :



Ce processus de désintégration se produit d'autant plus facilement qu'il économise une énergie égale à la masse de deux électrons : celui qui est capté par le noyau, et celui qu'il n'est plus nécessaire d'émettre, soit $2m_0c^2 = 1,02 \text{ MeV}$. Dans certains cas, la différence d'énergie entre le radio-nucléide et son produit de désintégration est insuffisante pour que l'émission β^+ soit possible, mais par contre, suffisante pour permettre la capture électronique. Seule la capture électronique a alors lieu. La probabilité de capture augmente avec le numéro atomique, ceci pour les deux raisons suivantes :

- les orbites électroniques profondes sont plus petites, donc plus proches du noyau;
- l'émission β^+ est gênée par le niveau plus élevé de la barrière de potentiel.

Généralement, c'est un électron de la couche K qui est capturé, d'où le terme de capture K habituellement utilisé pour désigner ce processus. Il est aussi possible d'observer la capture d'électrons de couches supérieures mais elle est moins fréquente.

Le réarrangement du cortège électronique donne lieu à l'émission de rayons X caractéristiques. Les rayons X émis sont ceux de l'isotope fille donc de l'élément ayant un numéro atomique d'une unité inférieure ($Z-1$).

(b) Conversion interne

La conversion interne est un processus par lequel un électron du cortège électronique est émis à la place du photon γ émis par le noyau. Ce dernier va céder la totalité de son énergie à un électron des basses couches électroniques de l'atome. Ces électrons d'origine extranucléaire émis au cours de ce processus sont mono-énergétiques et ne peuvent donc être confondus avec l'émission β^- . Leur énergie (E) est égale à l'énergie du photon γ moins l'énergie de liaison de l'électron. La conversion interne des électrons K est la plus fréquente, suivie de loin par celle des électrons L, puis celles des autres électrons qui sont de moins en moins probables.

Le coefficient de conversion interne α est le rapport des probabilités que la désexcitation du noyau ait lieu par conversion interne ou par émission γ respectivement. La valeur absolue des coefficients de conversion interne augmente avec l'importance du changement de spin nucléaire. D'autre part, elle augmente aussi lorsque l'énergie de la transition γ diminue, et lorsque le nombre atomique Z du noyau croît.

Aux hautes énergies, ce phénomène d'émission d'électrons est en compétition avec la création d'une paire de conversion interne dans le champ coulombien du noyau.

Après conversion interne, le réarrangement du cortège électronique de l'atome donne lieu à l'émission de rayons X caractéristiques. Les rayons X de conversion interne sont ceux de l'isotope mère, de numéro atomique Z.

Il est fréquent que la conversion interne se produise après émission β^- . Les rayons X émis sont alors ceux de l'élément de numéro atomique Z + 1.

Au Tableau I-1 se trouve un résumé des processus de décroissance radioactive conduisant à l'émission de rayons X caractéristiques.

Tableau I-1 Processus de désintégration conduisant à l'émission de rayons X caractéristiques.

Processus de décroissance radioactive	Numéro atomique de l'élément correspondant au rayonnement X émis (*)
EC	Z - 1
IC	Z
β^- et IC	Z + 1

(*) Z est le numéro atomique du radionucléide mère.

I-1-1-2 Photons γ de basse énergie

Un noyau qui se trouve dans un état énergétique excité va émettre un ou plusieurs photons pour revenir au niveau fondamental. Ces photons d'origine nucléaire sont nommés rayonnement γ . Généralement, l'émission de photons suit de très près celle des rayons α ou β , en moins de 10^{-13} seconde. Dans certains cas, elle peut être considérablement retardée. L'état excité constitue alors un isomère de l'état fondamental. L'émission γ retardée se produit avec une cinétique de premier ordre caractérisée par une période propre. Elle se nomme transition isomérique.

L'énergie des photons γ se situe généralement entre 10 keV et 10 MeV. Nous appelons photons γ de basse énergie les photons γ ayant une énergie comprise entre 10 et 150 keV.

Remarque : Les éléments qui, par activation au moyen de neutrons thermiques, donnent des radioisotopes décroissant par conversion interne, capture électronique ou encore par émission de photons γ de basse énergie et, par conséquent, qui peuvent être déterminés par spectrométrie X, sont consignés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 Éléments donnant, après activation au moyen de neutrons thermiques, des radioisotopes décroissants en émettant des photons de faible énergie.

[illegible]

I-1-2 Détecteurs semi-conducteurs

Ce n'est qu'en 1964 que A.J. TAVENDALE réussit la fabrication du premier détecteur semi-conducteur de rayonnement γ (18). Ces détecteurs, bien qu'ayant un principe de fonctionnement simple, reposent sur une technologie très complexe. (19, 20)

I-1-2-1 Principe de fonctionnement

Le principe est simple et s'apparente à celui d'une chambre d'ionisation. On pourrait même qualifier ces détecteurs de "chambres d'ionisation solides".

Un cristal semi-conducteur est placé entre deux électrodes, reliées à une source de tension par l'intermédiaire d'une résistance. Le rayonnement ionisant crée dans le cristal, proportionnellement à son énergie, des charges libres négatives et positives (paires électron-trou), qui sont collectées par les deux électrodes. Elles créent alors aux bornes de la résistance une impulsion électrique dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie de la radiation incidente.

Cependant, pour qu'un semi-conducteur soit un bon détecteur de rayonnement ionisant, il faut qu'il remplisse plusieurs conditions :

- l'effet photoélectrique doit être important. Or, le coefficient d'absorption photoélectrique est $\mu = k.Z^5.E^{-3,5}$. Par conséquent, son numéro atomique sera de la plus grande importance.
- La hauteur de sa bande interdite doit être faible pour une création facile et abondante de paires.
- Les mobilités des porteurs de charges doivent être grandes afin que le temps de collection soit minimum, et le temps de vie des porteurs doit être aussi grand que possible pour que les charges soient totalement collectées aux électrodes avant de se recombiner entre elles.
- La résistivité du cristal doit être très élevée, de telle sorte que le courant induit par le rayonnement soit bien plus élevé que le courant de conduction du matériau.

Autant de conditions qui ne vont pas sans soulever de sérieuses difficultés techniques car les semi-conducteurs (Ge et Li) obtenus par des procédés classiques de tirage des cristaux contiennent des impuretés acceptrices qui en diminuent la résistivité. Il faut donc compenser ces accepteurs en injectant du lithium, impureté du type donneur, pour obtenir un semi-conducteur de très haute résistivité.

A l'heure actuelle, il est possible de purifier suffisamment le germanium (21, 22, 23). Il n'est donc plus nécessaire de compenser les impuretés par diffusion de lithium. L'avantage des détecteurs en germanium hyperpur (hp-Ge - germanium intrinsèque) est qu'ils peuvent être réchauffés à température ambiante sans détériorations et sans perte de résolution (24, 25) contrairement à ce qui se passe pour les détecteurs de type Ge(Li), où à température ambiante le lithium diffuse intersticiellement entre les mailles du réseau cristallin.

I-1-2-2 Différents types de détecteurs

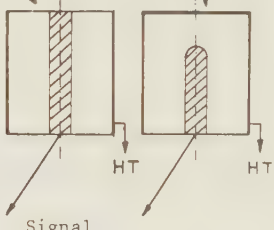
Dans le Tableau I-3 sont résumés les différents types de détecteurs semi-conducteurs.

Leur classification peut être effectuée en fonction des deux paramètres suivants :

- leur domaine d'application (spectrométrie X ou γ)
- le matériau à partir duquel ils sont élaborés (Ge(Li), Si(Li), hpGe).

Il nous a paru intéressant de comparer leur domaine d'application ou, plus exactement, leur efficacité relative (26) en fonction de l'énergie des photons incidents. Nous comparerons aussi leur efficacité relative à celle d'un scintillateur cristallin NaI(Tl) de 3"x3".

Tableau I-3 Différents types de détecteurs
semi-conducteurs

Categorie	Type	Configuration
detecteur pour rayonnement γ	Ge(Li) hpGe	coaxial "true" "closed-end"  Signal HT HT
detecteur pour rayonnement X (LEPD)	Ge(Li) hpGe Si(Li)	"planar"  Signal HT

Les calculs de ces courbes tiennent compte :

- de l'atténuation due à la fenêtre d'entrée, à la zone morte ou au contact ohmique qui est donnée par l'expression

$$A = \exp(-\sum \mu_{ai} \cdot d_{ai})$$

μ_{ai} coef. d'atténuation total
 d_{ai} épaisseur des milieux

- du dépôt d'énergie par effet photoélectrique au niveau du cristal détecteur

$$B = 1 - \exp(-\mu_c \cdot d_c)$$

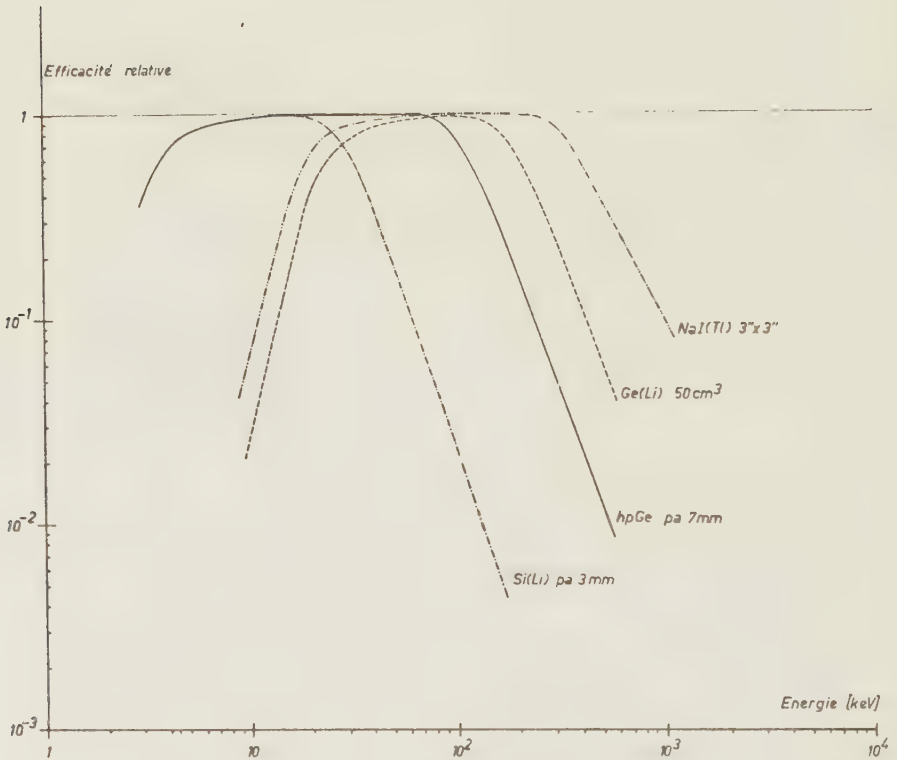
μ_c coef. d'atténuation par effet photoélectrique
 d_c épaisseur du cristal

L'efficacité relative sera donc :

$$E_r = \exp(-\sum \mu_{ai} \cdot d_{ai}) \cdot [1 - \exp(-\mu_c \cdot d_c)]$$

En regardant les courbes de la Figure I-1, il est possible d'apprécier la différence d'efficacité pour des rayonnements d'énergie supérieure à 500 keV entre un NaI(Tl) et un Ge(Li) de grand volume. La faiblesse du Ge(Li) est largement compensée par son excellent pouvoir de résolution et par son rapport pic sur fond compton très favorable (cf Figure I-2).

Figure I-1 Efficacité de différents types de détecteurs de radiations ionisantes



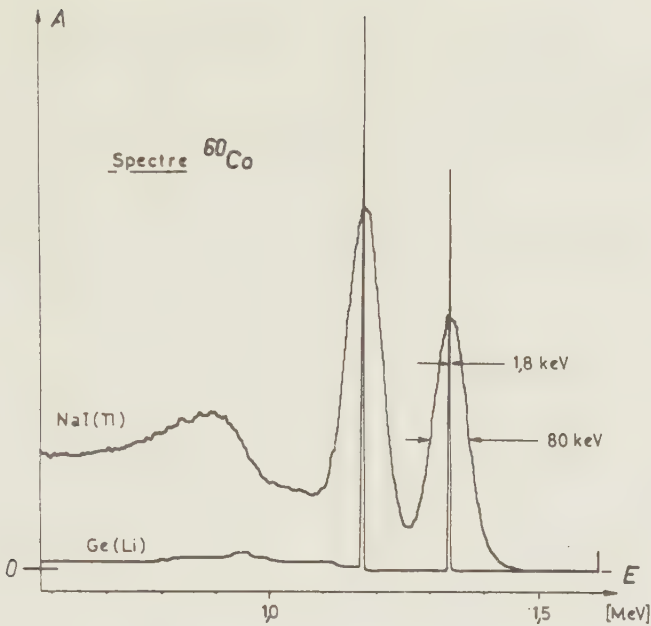


Figure I-2 Comparaison des spectres obtenus à l'aide d'un NaI(Tl) et d'un Ge(Li) de 50 cm³

Le pouvoir de résolution des détecteurs semi-conducteurs de grand volume ainsi que leur efficacité ne sont plus suffisants en dessous de 100 keV, et c'est dans ce domaine d'énergie que les détecteurs "planaires" (de faible épaisseur) deviennent utiles.

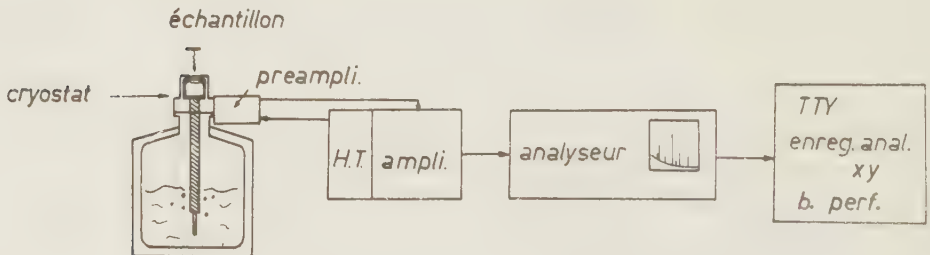
Au cours de ce présent travail, deux détecteurs semi-conducteurs ont été utilisés :

- un détecteur à grand volume de type Ge(Li) de 50 cm^3 .
- un LEPD de type hpGe de 7 mm de profondeur active.

I-2 LE SPECTROMETRE X A HAUTE RESOLUTION

Une chaîne de spectrométrie X à haute résolution, comme une chaîne γ , se compose d'un détecteur et de son alimentation haute tension, d'un système d'amplification et d'un analyseur multicanaux couplé à différents périphériques de sortie (cf Fig. I-3).

Figure I-3 Chaîne de spectrométrie X à haute résolution



Nous allons examiner plus en détail ce qui est spécifique au spectromètre X, c'est-à-dire le LEPD et son système d'amplification.

I-2-1 Le détecteur

En ce qui concerne le détecteur, nous n'allons pas revenir sur son principe de fonctionnement qui a été discuté précédemment. La Figure I-4 montre la coupe d'un cristal semi-conducteur du type "planaire".

Figure I-4 Coupe schématique d'un détecteur pour photons de basse énergie

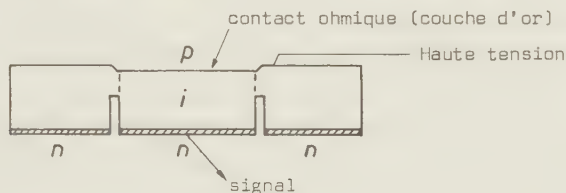
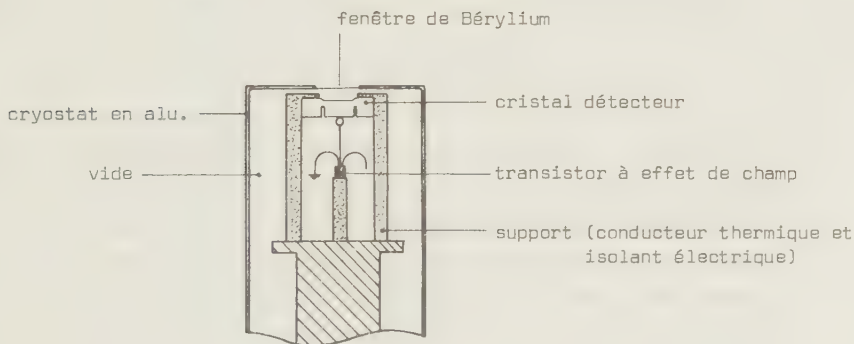


Figure I-5 Coupe du cryostat d'un détecteur de photons de basse énergie



Le montage du cristal dans son cryostat est montré de manière schématique sur la Figure I-5.

I-2-2 Système d'amplification

La Figure I-6 montre le schéma de principe d'un spectromètre X avec préamplificateur sensible à la charge, à contre-réaction optoélectronique pulsée et à étage d'entrée refroidi, ainsi que le cheminement du signal dans l'électronique associée. Le principe de fonctionnement d'un tel système est le suivant. L'étage d'entrée de ce préamplificateur est constitué par un FET (*) refroidi, monté dans le cryostat sur embase en céramique (cf Fig. 5), et dont la température est finement ajustée pour minimiser le bruit. La capacité de contre-réaction intègre la charge libérée au niveau du détecteur par un photon X ou γ , ce qui produit un saut de tension proportionnel à la charge, donc à l'énergie du photon détecté. Les interactions successives des photons produisent des sauts successifs formant un signal en forme d'escalier. Lorsque la somme des sauts atteint la valeur de consigne, un trigger de Schmidt fournit une impulsion à une bascule qui alimente une LED (**) optiquement couplée au FET. L'impulsion lumineuse résultante réduit momentanément l'impédance du FET et permet à la capacité de se décharger. Le signal va donc reprendre son niveau primitif. A la sortie du préampli, ce signal va être amplifié dans un étage différentiateur puis dans un second étage intégrateur et ensuite il sera mis en forme par un stretcher. Ce signal résultant est alors prêt pour l'analyse d'amplitude. Un tel système électronique sophistiqué est nécessaire pour avoir un bruit minimum et surtout pour conserver une excellente résolution même avec des taux de comptage élevés.

(*) FET : Field Effect Transistor - transistor à effet de champ

(**) LED : Light Emitting Diode - diode électroluminescente

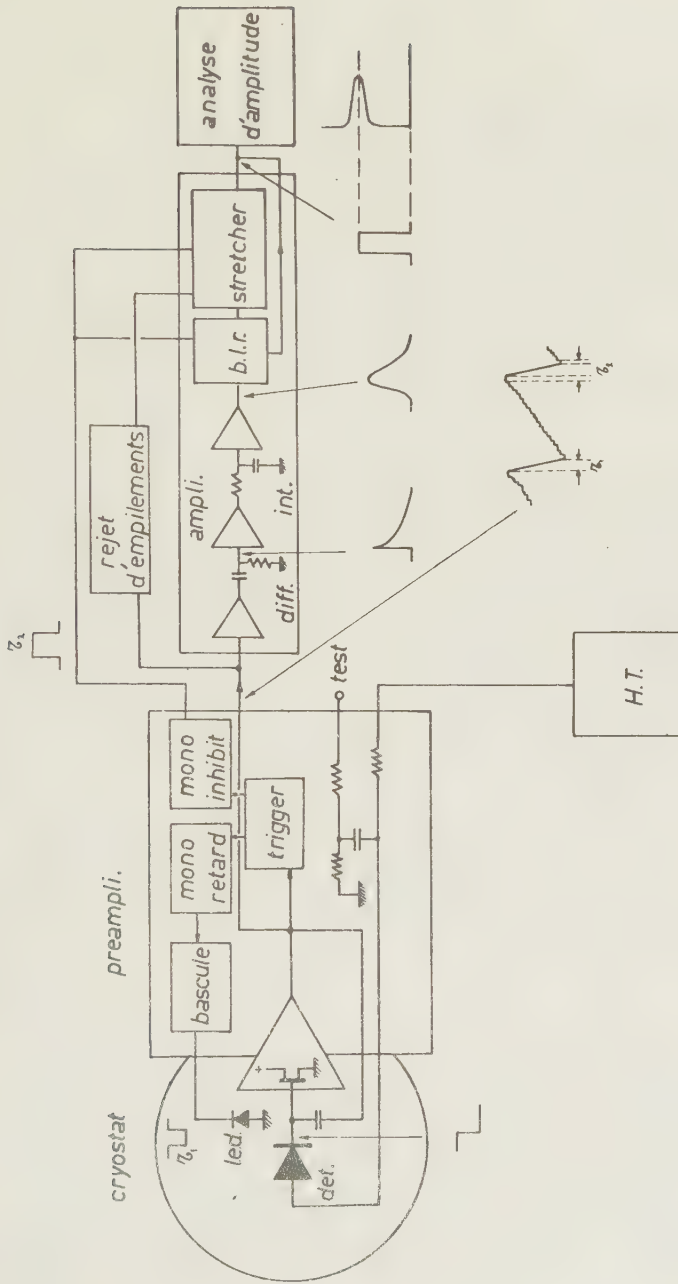


Figure I-6 Schéma de principe du système d'amplification d'une chaîne de spectrométrie X à haute résolution

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

II-1 SOURCES RADIOACTIVES

Au cours de ce présent travail, trois types de sources ont été utilisées (cf Tableau II-1) :

- des sources de rayonnement X et γ de basse énergie,
- des sources de rayonnement γ de haute énergie, et
- des sources de rayonnement β .

Tableau II-1 Sources utilisées

Types de sources	Provenance	Référence	Radionucléide	Energie /keV/
Sources de références de photons de basse énergie	CIS	EX-2	^{55}Fe	5,90 6,49
	CIS	EGF-2	^{57}Co	6,40 7,06 14,36 121,97 136,30
	CIS	EGF-2	^{241}Am	11,89 13,94 17,74 20,77 26,35 59,54
Source de rayonnement γ de haute énergie	Amersham	CKS.1	^{60}Co	1173 1332
Source de rayonnement β	Amersham	PBS.1	^{32}P	E_{max} 1,6 [MeV] $\bar{E}$ 0,69 [MeV]

II-2 IRRADIATIONS

Des irradiations ont été nécessaires pour l'obtention de ^{24}Na et de ^{32}P . Ces irradiations ont eu lieu dans le réacteur "diorit" de l'Institut Fédéral de Recherche en Matière de Réacteur à WÜRENLINGEN. Le flux de neutrons utilisé était de l'ordre de $10^{13}\text{n/cm}^2\cdot\text{sec}$ et le temps d'irradiation de 12 heures.

II-3 COMPTAGE

La chaîne de spectrométrie X qui a été l'objet de cette étude est composée d'un LEPD de type germanium intrinsèque, fabriqué par SEFORAD, de 200 mm^2 de surface et de 7 mm de profondeur active. Cette diode est alimentée par une source de haute tension ELSCINT. Le système d'amplification comprend un préamplificateur à contre-réaction optoélectronique pulsée (SEFORAD, SR-100) couplé à un amplificateur (SEFORAD, SR-300). L'analyseur d'amplitude multicanal est un "zoomax" de 5K mémoire fabriqué par SEIN. Il possède un CAD de 80 MHz. Les périphériques de sortie de l'analyseur sont : une télétype avec perforateur de bandes, un perforateur de bandes rapide, et un enregistreur analogique graphique.

II-4 PROCEDURE

Pour étudier l'influence du taux de comptage sur le rendement de comptage, sur la largeur à mi-hauteur (résolution) et sur le déplacement du pic, la géométrie

de comptage des sources de référence X a été modifiée en faisant varier la distance source/détecteur.

Des sources $\gamma(\beta)$ d'activité variant de A à $10^4 A$ (où A est une activité arbitraire) ont été successivement superposées aux sources de référence de rayonnement de basse énergie. Il a alors été possible de mesurer l'influence de ces sources $\gamma(\beta)$, en fonction de leur activité sur le bruit de fond en comparant les spectres alors obtenus à ceux des sources de référence seules. Il a aussi été possible de voir et de mesurer l'influence de ces sources $\gamma(\beta)$, toujours en fonction de leur activité, sur l'intégrale des photopics des sources de rayonnement de basse énergie, sur leur largeur à mi-hauteur (résolution) et sur leur déplacement.

CHAPITRE III

RESULTATS

III-1 INTERFERENCES PROVOQUEES PAR LE RAYONNEMENT γ
DE HAUTE ENERGIE SUR LA DETECTION DES PHOTONS
DE BASSE ENERGIE AU MOYEN D'UN LEPD

III-1-1 Influence du rayonnement γ de haute énergie sur
le bruit de fond du spectre des photons de basse
énergie

Les résultats obtenus, qui sont illustrés par la Figure III-1, nous prouvent que le bruit de fond augmente linéairement avec l'activité de la source γ de haute énergie. Cette augmentation du bruit de fond se fait exponentiellement jusqu'à une valeur limite de l'activité du rayonnement interférent, puis décroît brutalement jusqu'à ce que le bruit de fond devienne nul. Le système de détection est alors totalement paralysé.

III-1-2 Influence du rayonnement γ de haute énergie sur
la détection d'un rayonnement de basse énergie

L'influence de sources γ d'activité croissante sur un photopic de basse énergie est montrée à la Figure III-2 (A) et (B). Trois effets sont à noter au niveau du photopic avec l'augmentation de l'activité :

- l'augmentation de la largeur à mi-hauteur,
- le déplacement vers les basses énergies,
- la diminution de l'efficacité de comptage.

L'étude quantitative de ces trois paramètres a été entreprise et les résultats sont consignés dans les Figures III-3 (a), (b) et (c) respectivement pour la résolution, le déplacement et l'efficacité.

Figure III-1 Influence du rayonnement γ de haute énergie en fonction de son activité, sur le bruit de fond d'un spectre de photons de basse énergie

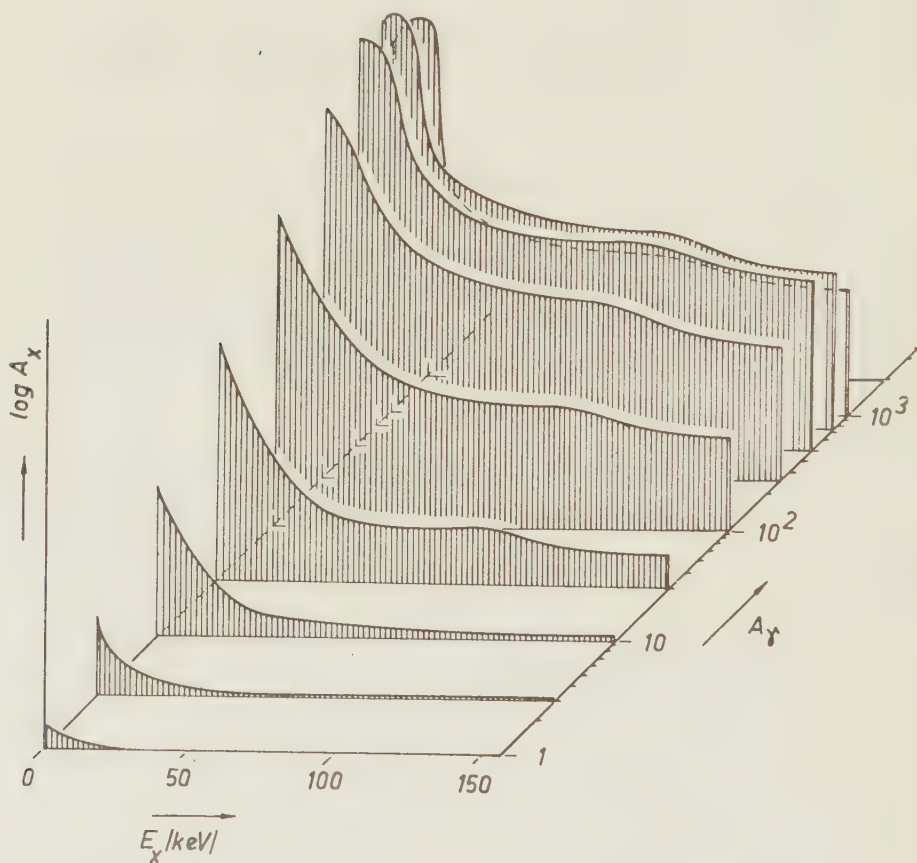
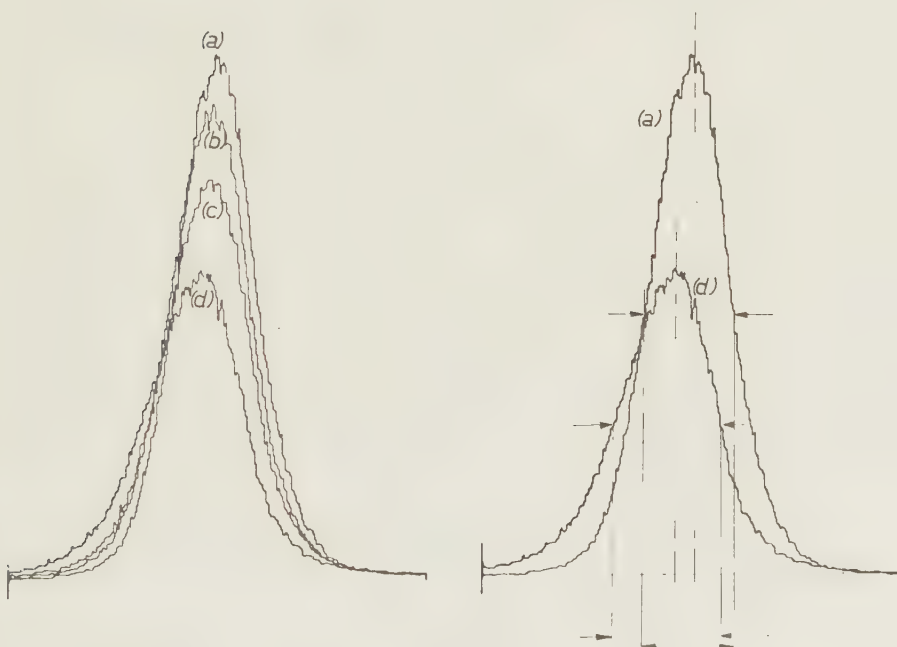


Figure III-2 Influence du rayonnement γ de haute énergie sur la détection d'un rayonnement de basse énergie au moyen d'un LEPD

Photopic correspondant à la transition γ de 59,54 keV de l'Américium-241

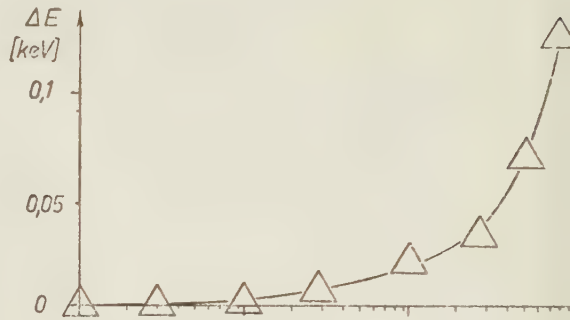


(a) source X seule

(b) (c) (d) source X avec source γ de haute énergie
 ^{60}Co d'activité croissante

Figure III-3 Influence de l'activité γ sur la détection de photons de basse énergie

a) déplacement du pic en fonction de l'activité γ de haute énergie

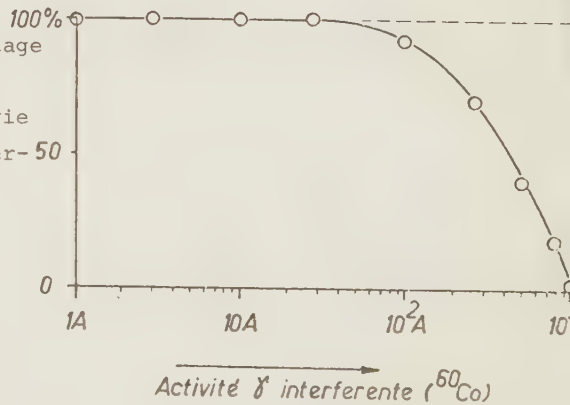


b) augmentation relative de la largeur à mi-hauteur du pic en fonction de l'activité γ de haute énergie

Δ pics de basse énergie (de 5 à 15keV)
 o pics compris entre 40 et 120keV



c) efficacité de comptage en fonction de l'activité γ de haute énergie (indépendante de l'énergie des photons X)



Remarque : Il est à noter que pour une source de basse énergie seule, le taux de comptage influe aussi sur la résolution et le déplacement du photopic. La Figure III-4 met en évidence ce phénomène. De plus, l'effet du taux de comptage de la source de basse énergie et celui provoqué par une source γ interférente sont cumulatifs comme nous l'avons montré à la Figure III-5.

Figure III-4 Influence du taux de comptage de la source de basse énergie sur la détection. Activité croissante de (a) à (d).

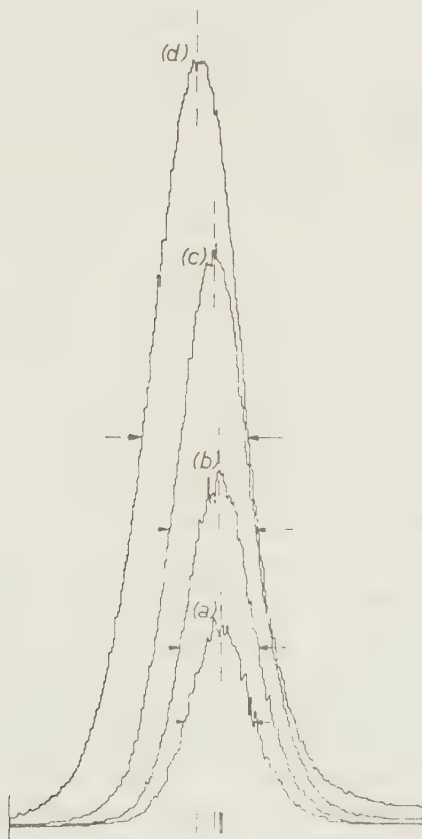
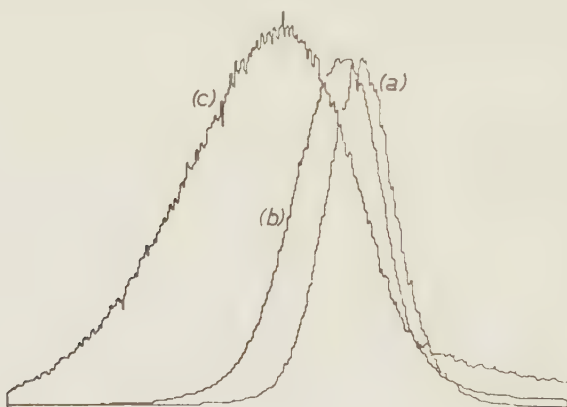


Figure III-5 Effet cumulatif du taux de comptage de la source de basse énergie et de l'activité d'une source γ de haute énergie sur la détection de la source de basse énergie

- (a) source de basse énergie seule (faible taux de comptage)
- (b) source de basse énergie seule (fort taux de comptage)
- (c) source de basse énergie (fort taux de comptage) + source de haute énergie



Le sodium étant l'interférence majeure pour l'analyse des éléments traces dans les milieux naturels, nous avons alors essayé de déterminer quelle était sa quantité maximum admissible dans un échantillon pour que le comptage puisse se faire dans des conditions convenables (géométrie et efficacité).

Des quantités croissantes de sodium ont été irradiées pendant 12h dans un flux de 5.10^{12} n/cm².sec et comptées après des temps de décroissance de l'ordre de 24h (conditions d'irradiation que nous avons beaucoup utilisées dans la suite de notre travail).

Le détecteur est paralysé pour des quantités de sodium supérieures à 10^{-3} g. La détection est possible mais dans de mauvaises conditions pour des quantités de sodium comprises entre 10^{-3} et 2.10^{-4} g. Les conditions de comptage sont bonnes si la teneur en sodium est inférieure à 2.10^{-4} g.

III-2 INTERFERENCES PROVOQUEES PAR UNE EMISSION β^-
SUR LA DETECTION DES PHOTONS DE BASSE ENERGIE
AU MOYEN D'UN LEPD

III-2-1 Influence sur le bruit de fond d'un spectre
de basse énergie

Les résultats obtenus sont consignés dans la Figure III-6. Nous remarquons que les interférences dues à la source β^- sur le bruit de fond des spectres de photons de basse énergie sont sensiblement les mêmes que celles des photons γ de haute énergie.

III-2-2 Influence sur la détection du rayonnement de
basse énergie

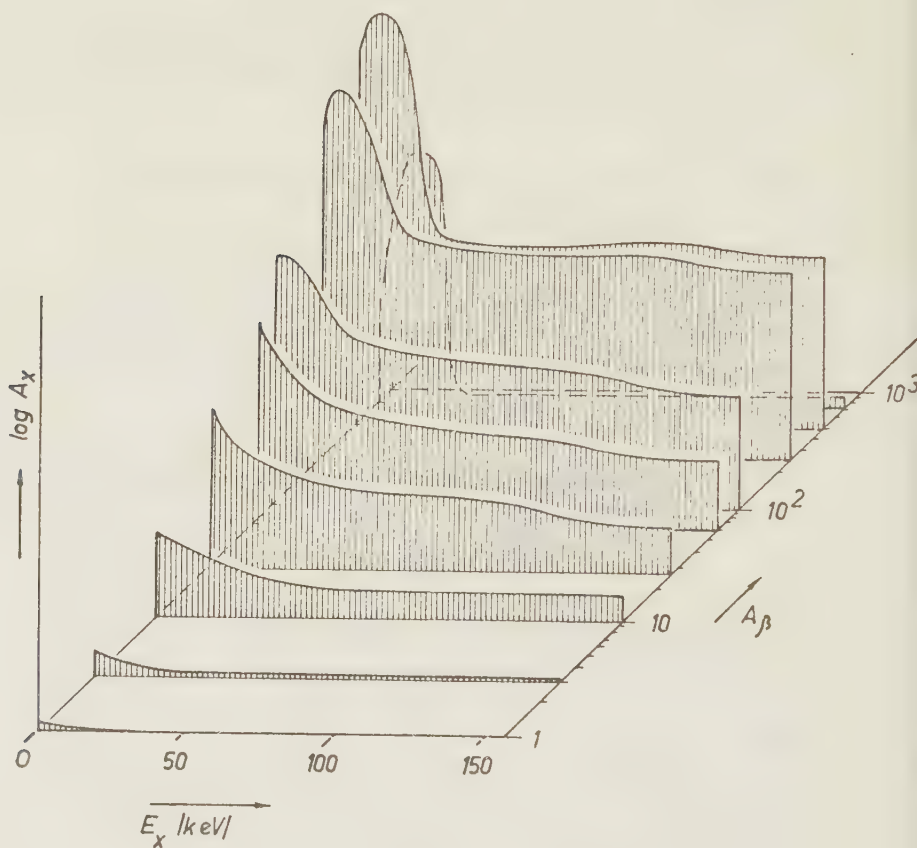
Comme nous l'avons montré pour le bruit de fond et comme nous l'attendions, l'effet sur les photopics de basse énergie est le même que celui provoqué par le rayonnement γ .

III-3 CONCLUSION

Cette très brève étude semi-quantitative des interférences possibles sur la détection des photons de basse énergie au moyen d'un LEPD met en évidence deux faits très importants pour la suite de notre travail et qui sont :

Figure III-6 Influence de l'émission β^- en fonction de son activité, sur le bruit de fond d'un spectre de photons de basse énergie

(Source de ^{32}P - $10^3\text{A} = 10\text{ }\mu\text{C}$)



- La nécessité de décontaminer au maximum les échantillons en éléments interférents, c'est-à-dire les éléments majeurs ou mineurs facilement activables et décroissant par émission γ ou β (par exemple Na, K, Br ... etc).
- La nécessité d'utiliser la méthode des standards internes lors des analyses quantitatives, l'efficacité de comptage étant fonction de l'activité globale de l'échantillon (γ et β).

S E C O N D E P A R T I E

ETUDE DE LA PRECONCENTRATION D'ELEMENTS TRACES ET ULTRA- TRACES DANS LES EAUX NATURELLES SUR FILTRES ECHANGEURS D'IONS ET CHELATANTS EN VUE D'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE X ET γ A HAUTE RESOLUTION

INTRODUCTION

Comme nous l'avons montré précédemment, l'activation neutronique suivie de spectrométrie X et γ à haute résolution permet une facile analyse multiélément. De ce fait, il n'est plus nécessaire de recourir à des techniques de séparation pour l'analyse. On pourra donc utiliser des méthodes peu sélectives afin d'obtenir un maximum d'informations. C'est surtout dans cette optique que l'analyse par activation neutronique présente un réel avantage sur les autres techniques d'analyses de traces.

Pour des questions de sensibilité d'analyse, nous avons choisi de préconcentrer les éléments traces avant irradiation.

Le choix de cette technique de travail a été motivé par les avantages qu'elle présente par rapport aux techniques conventionnelles de séparation chimique ou concentration après activation. Ces avantages sont les suivants :

- 1) Pas de risques d'adsorption pendant le transport et le stockage des échantillons, pour autant que la préconcentration se fasse sur le lieu même de prélèvement.
- 2) Possibilité de travailler sur des échantillons de grand volume, par conséquent d'accroître la sensibilité de l'analyse; de plus, la quantité d'éléments présents dans le support avant la préconcentration devient négligeable par rapport à la quantité d'éléments préconcentrés.
- 3) Suppression des problèmes inhérents à l'irradiation de solutions et, les supports étant de taille modeste, il est possible d'en irradier un grand nombre simultanément.
- 4) Bonne décontamination d'éléments interférents tels que le sodium, le potassium, le brome, etc.
- 5) Suppression du travail avec des solutions "chaudes".
- 6) Possibilité de travailler sur des radioisotopes de courte période (jusqu'à quelques minutes), le comptage pouvant être effectué dès la sortie de l'échantillon du réacteur.

Il va de soi que la méthode ne présente pas que des avantages.

Le problème principal inhérent à cette technique est la possibilité de contamination pendant l'opération de préconcentration. Il sera donc indispensable de travailler dans des conditions de très stricte propreté. De plus, le support lui-même doit être exempt d'impuretés. C'est pour ces raisons que son emploi a été, jusqu'ici, limité.

Divers modes de préconcentration d'éléments traces dans les eaux naturelles ont été proposés :

- évaporation à sec (27, 28)
- lyophilisation (29, 30)
- échange d'ions (31 à 33)
- chélation (34 à 37)
- adsorption (38, 39)
- déposition électrochimique (40, 41)
- coprécipitation (42 à 50), etc.

sur un nombre important de supports tels que les résines (51), les membranes (52), les filtres (53), les liquides organiques (54), les surfaces organiques ou minérales (55, 56).

Dans notre cas, le choix du support de préconcentration et de la technique de préconcentration a été guidé par les considérations suivantes :

- a) Le support étant soumis à un flux de neutrons thermiques, celui-ci, idéalement, doit être constitué d'éléments pratiquement inactivables (tels que C, H, N, O).

- b) Etant donné que nous utilisons entre autres la spectrométrie X comme moyen de comptage, le support doit être, d'une part, aussi mince que possible et, d'autre part, constitué d'éléments de faible numéro atomique afin de minimiser l'autoabsorption.
- c) Enfin, pour des questions d'optimisation de géométrie de comptage, le détecteur étant un cristal cylindrique de 16 mm de diamètre, le support devrait idéalement être ponctuel.

Le choix s'est alors porté sur des disques de faible diamètre de papier filtre échangeur d'ions ou chélatant. Trois types de papiers filtres ont été considérés :

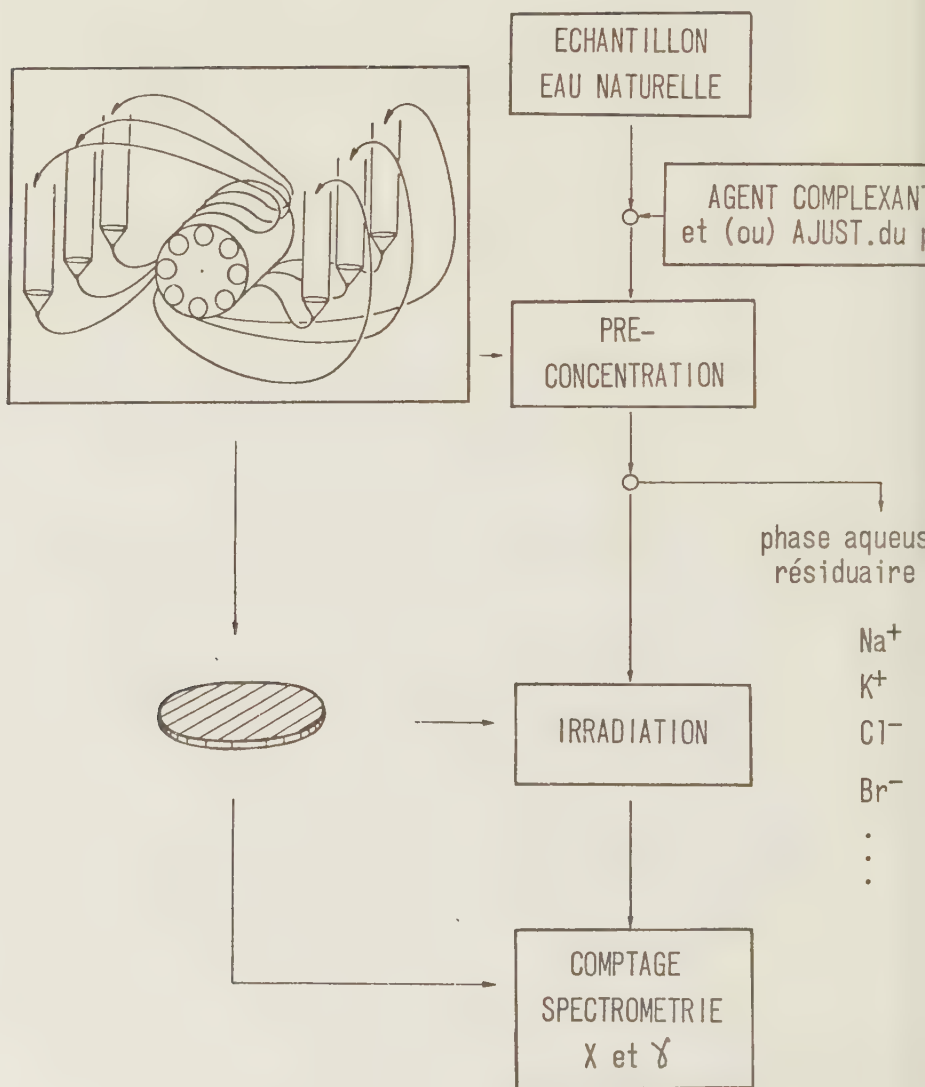
- cellulose phosphate,
- chargé de résine anionique micropulvérisée,
- avec des groupements chélatants de type dithiocarbamate.

Nous allons les étudier en détail, en tant que support de préconcentration, dans les chapitres suivants.

La préconcentration en "batch" ne convenant pas particulièrement aux filtres, nous avons choisi d'utiliser le recyclage de la solution, contenant les éléments à concentrer, au travers du filtre.

Le schéma de principe de la méthode d'analyse est décrit dans la Figure (1).

Figure 1 Schéma de principe de la méthode



CHAPITRE I

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I-1 APPAREILLAGE ET REACTIFS

I-1-1 Instrumentation de préconcentration

Le recyclage de la solution au travers des filtres s'effectue au moyen d'une pompe péristaltique ISMATEC MP-GE. Des portes-filtres en plexiglass avec réservoir ont été conçus à cet effet (cf Fig. I-1). Pouvant disposer de six ou huit canaux sur la pompe, la préconcentration se fait simultanément sur six ou huit échantillons respectivement. Deux ensembles de préconcentration ont été utilisés dans ce travail; l'un pour de faibles volumes (≤ 100 ml) permettant de faire des études rapides, l'autre pour des volumes allant jusqu'à un litre.

I-1-2 Réactifs

Tous les radioisotopes utilisés sont présentés dans le Tableau I-1.

Tous les réactifs minéraux utilisés sont des produits Merck de qualité "pro-analyse" à l'exception des applications à l'activation neutronique où les acides utilisés sont de qualité "suprapur". Les réactifs organiques tels que le diéthylldithiocarbamate de sodium, le sulfure de carbone, l'isopropanol, sont aussi des produits Merck de pureté pro-analyse.

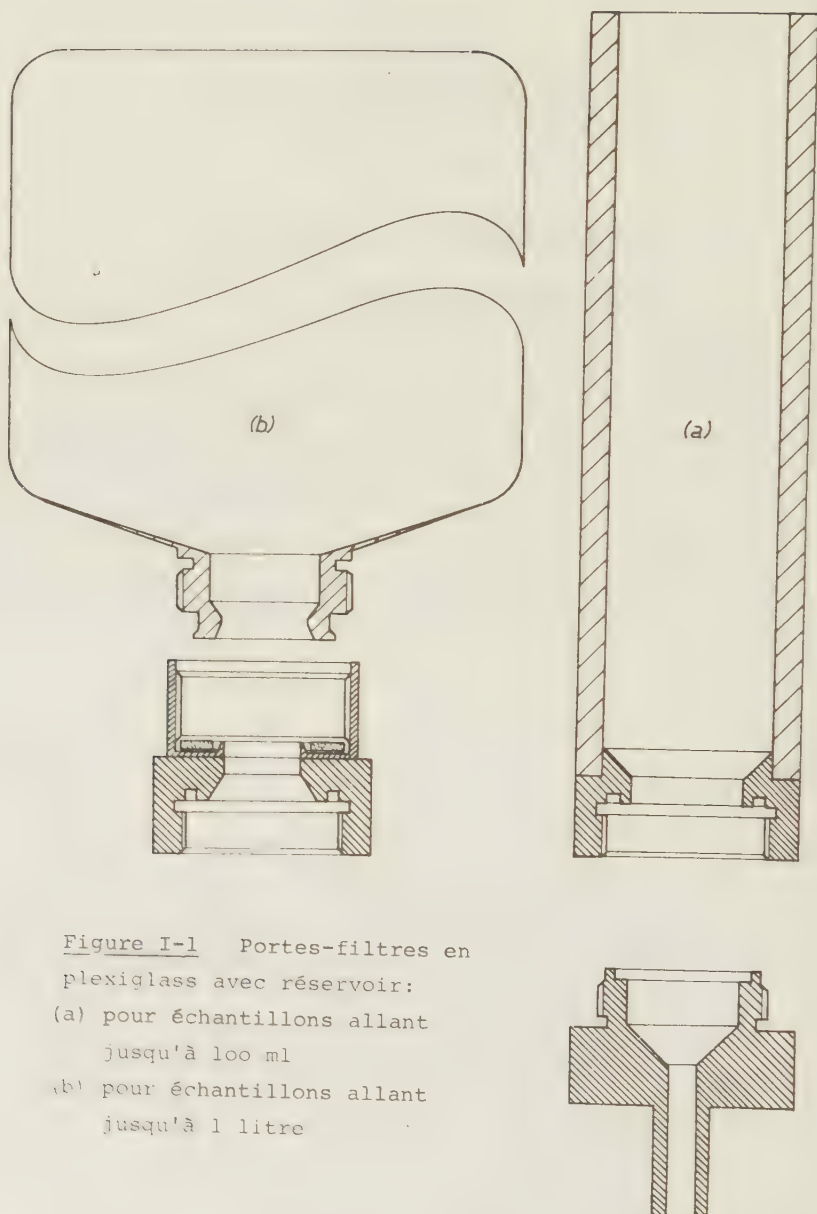


Figure I-1 Portes-filtres en
plexiglass avec réservoir:
(a) pour échantillons allant
jusqu'à 100 ml
(b) pour échantillons allant
jusqu'à 1 litre

Les filtres échangeurs d'ions et chélatants utilisés pour ce travail sont de deux types :

- cellulose phosphate p-81 de Whatman, et
- chargés de résine anionique micropulvérisée SB-2 Amberlite de The Rhom & Haas Company.

Ils sont décrits en détail dans le Tableau I-2.

Tableau I-1 Radioisotopes utilisés

Radio-isotopes	Forme chimique	Période	Provenance	Référence
^{22}Na	$\text{NaCl}(\text{H}_2\text{O})$	2,6 a	Amersham	SKS.1
^{60}Co	$\text{CoCl}_2(\text{HCl})$	5,2 a	Amersham	CKS.1
^{65}Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{HNO}_3)$	245 j	CIS	ZN-65-S-2
^{109}Cd	$\text{Cd}(\text{Cl})_2(\text{HCl})$	1,3 a	CIS	CD-109-S
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	$\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{HNO}_3)$	253 j	CIS	AG-110-S
$^{152-154}\text{Eu}$	$\text{EuCl}_3(\text{HCl})$	12,4 a	CIS	EU-152154-S
^{195}Au	$\text{AuCl}_3(\text{HCl})$	183 j	Amersham	GIS.1
^{203}Hg	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{HNO}_3)$	47 j	CIS	HG-203-S-1
^{210}Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{HNO}_3)$	20 a	Amersham	RBS.1

Tableau I-2 Filtres utilisés

Type de filtre	Diamètre	Epaisseur	Capacité
cellulose phosphate P-81	23 mm	0,17 mm	28 $\mu\text{eq/filtre}$
chargé de résine anionique ammonium quatern. SB-2	23 mm	0,39 mm	50 $\mu\text{eq/filtre}$

Le troisième type de filtre que nous avons étudié est un dérivé des filtres de type SB-2 obtenu par traitement au sulfure de carbone.

Les trois milieux dans lesquels les essais ont été faits sont :

- l'eau déionisée et bidistillée,
- une eau douce naturelle (eau de l'Arve filtrée sur Millipore 0,47 μ), et
- une eau de mer (Méditerranée prélevée à Menton filtrée sur Millipore 0,47 μ).

I-2 IRRADIATIONS

Le réacteur AGN-201 de l'Université de Genève, dont le flux est de 10^9 n/cm².sec, ne permet pas, dans le domaine d'analyses de traces, d'obtenir des activités suffisantes (sauf dans le cas de l'uranium). Les irradiations des filtres ont alors dû être effectuées à l'Institut Fédéral de Recherche en Matière de Réacteur (EIR) à Würenlingen. Le flux maximum que nous avons obtenu avec lequel nous avons pu irradier nos filtres était 2.10^{13} n/cm².sec.

I-3 COMPTAGES

Dans le cas de l'utilisation des traceurs radioactifs, les comptages des solutions et des filtres se sont faits au moyen d'un passeur d'échantillon automatique auto-gamma de PACKARD Modèle 3002. Pour les filtres qui

ont été irradiés, les comptages sont effectués sur la chaîne de spectrométrie X décrite dans la première partie de notre exposé. La spectrométrie γ a aussi été utilisée pour pouvoir comparer ces deux techniques. La chaîne de comptage γ comprend un détecteur Ge(Li) de 50 cm³ de volume, ayant une efficacité de 8,6 % pour 1,33 MeV, couplé à un préamplificateur SR-100 (SEFORAD) et à un ampli ORTEC 472. Le système d'analyse d'amplitude est le même que celui utilisé pour la spectrométrie X. La résolution de cette chaîne est de 850 eV à 122 keV (Co⁵⁷) et 1810 eV à 1332 keV (Co⁶⁰) avec un rapport pic/compton supérieur à 35:1.

I-4 PROCEDURE

L'étude de la préconcentration sur filtres a été entreprise à l'aide de deux techniques qui sont, d'une part, l'utilisation des traceurs radioactifs et, d'autre part, l'activation neutronique dans le cas des éléments pour lesquels nous ne possédions pas de radioisotopes.

I-4-1 Procédure utilisée pour l'étude de l'influence du pH ou de la concentration en complexant sur le rendement de préconcentration, et pour la cinétique de préconcentration

(a) Au moyen de traceurs radioactifs

Ce type d'étude a été entrepris sur des solutions de 50 ml successivement d'eau déionisée et bidistillée, d'eau douce naturelle (eau de l'Arve) et d'eau de mer (mer Méditerranée). Le traceur est ajouté à ces

solutions et le pH est ensuite ajusté (ou alors une adjonction de complexant est faite). Pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 3, la valeur est ajustée par adjonction d'acide nitrique 10 M et par une solution tampon acide acétique - acétate dans le domaine de pH compris entre 4 et 5,5. Une prise de 500 µl de la solution ainsi obtenue est effectuée, puis cette solution est alors recyclée au travers du filtre avec un débit constant de 25 ml/mn. Des prises de 500 µl sont effectuées à des temps donnés (par exemple 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20 et 30 mn) au cours de la préconcentration. Les différentes prises sont introduites dans des tubes de polyéthylène et comptées. En comparant les activités des différentes prises à la prise initiale, il est alors possible d'établir la cinétique de préconcentration ainsi que le rendement final.

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 = \frac{A_i - A_f}{A_i} \cdot 100 \quad [\%]$$

avec : C_i concentration initiale en élément

C_f concentration finale en élément

A_i activité initiale de la solution

A_f activité finale de la solution

(b) Au moyen de l'activation neutronique

Le mode opératoire est quasiment le même que précédemment. Une quantité connue de l'élément à étudier

est ajouté à la place du traceur radioactif. Le pH est ajusté (ou le complexant est ajouté) et l'on commence le recyclage. Nous avons ainsi effectué des préconcentrations de 2, 4, 6, ..., 30 mn. Les filtres sont ensuite séchés, scellés dans des sachets de polyéthylène et activés. Après irradiation, les filtres sont transférés dans de nouveaux sachets et sont comptés par spectrométrie X ou γ . La quantité d'élément préconcentré peut être déterminée et le rendement calculé.

I-4-2 Procédure utilisée pour l'étude de la répartition des éléments préconcentrés dans l'épaisseur du filtre

(a) Au moyen de traceurs radioactifs

Le traceur est ajouté à une solution de 50 ml et le pH est ajusté à la valeur correspondant à une extraction maximum (ou bien le complexant est ajouté). La solution est ensuite recyclée au travers de plusieurs filtres empilés (4 ou 5). Une fois le recyclage terminé, les filtres sont comptés successivement. Il est alors possible de connaître les quantités relatives d'élément extrait par chacun des filtres.

Cet empilement de filtres peut être considéré comme un filtre unique épais. Nous admettons que la répartition dans le filtre épais est la même que dans un filtre seul.

(b) Au moyen de l'activation neutronique

Le principe est exactement le même, et le mode opératoire est identique sauf que, à la place de

l'adjonction de traceur, une quantité connue d'élément est ajoutée à la solution. Après préconcentration, les filtres sont activés et comptés. Comme précédemment, par comparaison des activités dues à l'élément préconcentré dans chacun des filtres, nous connaissons les quantités relatives d'élément extrait par chacun des filtres et, par conséquent, la répartition.

I-4-3 Procédure utilisée pour l'étude de l'influence du volume de l'échantillon sur le rendement de préconcentration

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour l'étude de la cinétique de préconcentration. Des solutions de 50, 100, 250, 500 et 1.000 ml ont été utilisées.

I-4-4 Procédure utilisée pour l'étude de la décontamination en élément interférent

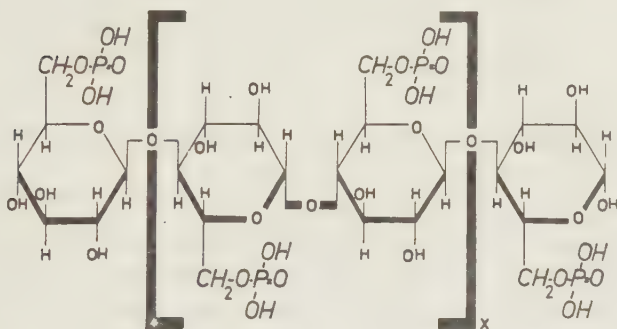
A des solutions d'un litre d'eau douce naturelle et d'eau de mer, auxquelles les réactifs ont été ajoutés afin d'être dans les conditions optimales de préconcentration, un volume donné d'isotope radioactif de l'élément interférent (d'activité spécifique connue) est ajouté. La préconcentration terminée, le filtre est compté. Il suffit alors de comparer l'activité du filtre à l'activité totale du radioisotope introduit. Nous avons ainsi la fraction de cet élément retenu sur le filtre.

CHAPITRE II

ETUDE DES FILTRES CELLULOSE PHOSPHATE

La première technique que nous avons choisi d'utiliser est la préconcentration sur filtres en cellulose phosphate (cf Figure II-1).

Figure II-1 Structure de la cellulose phosphate



Les propriétés échangeuses d'ions de la cellulose phosphate ont été étudiées par KEMBER et col. (57 à 59). Ils ont mis en évidence, à des pH très bas, une remarquable affinité de ce support vis-à-vis de certains cations et ont constaté que l'ordre d'affinité de la cellulose phosphate était identique à celui des polymères d'allyl phosphate décrits par KENNEDY et DAVIES (60).

Cet ordre d'affinité est le suivant :



Ce support sélectif pour des éléments tels que le thorium(IV), l'uranium(IV), l'uranyl et les lanthanides, est parfaitement indiqué pour la préconcentration de l'uranium dans les eaux naturelles (61, 62).

II-1 ETUDE DE LA PRECONCENTRATION

II-1-1 Résultats

II-1-1-1 Influence du pH sur le rendement de préconcentration

La première de nos préoccupations était de définir le domaine de pH pour une préconcentration optimum. Les essais ont été effectués sur les éléments suivants : Th^{4+} , UO_2^{2+} , Eu^{3+} , et Co^{2+} , dans un domaine de pH allant de 0 à 8.

Ces essais ont été faits dans trois milieux :

- l'eau déionisée et bidistillée,
- une eau douce naturelle, et
- une eau de mer.

Les résultats sont consignés sur la Figure II-2 a, b et c, respectivement.

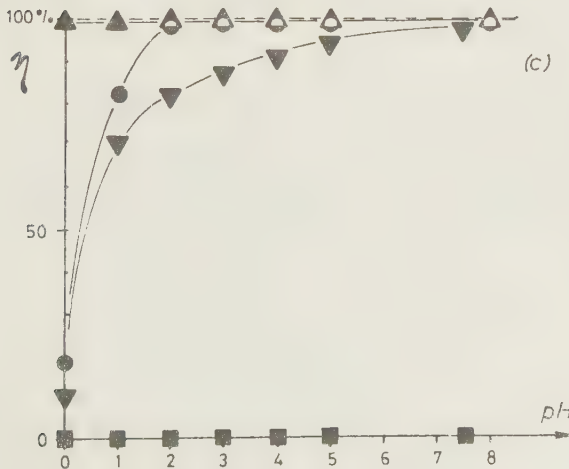
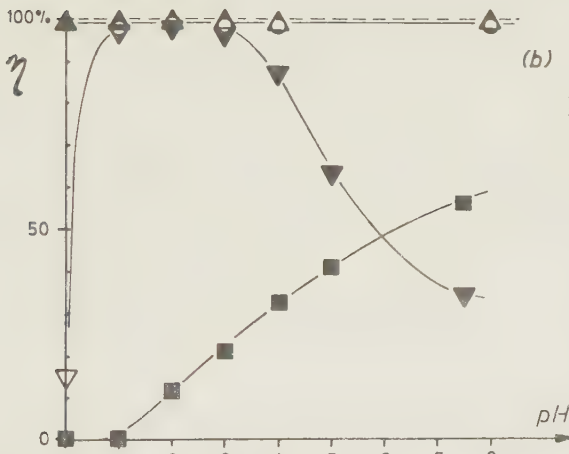
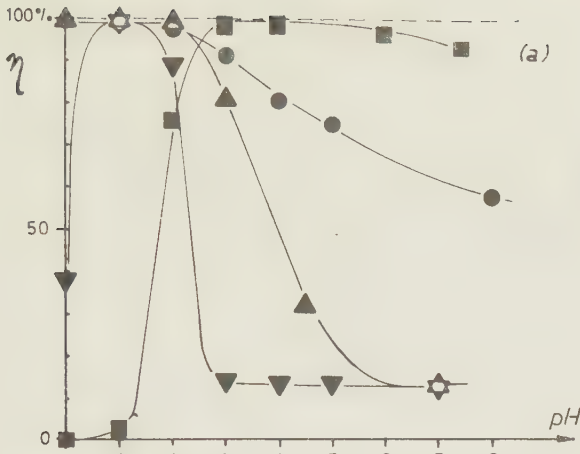


Figure II-2

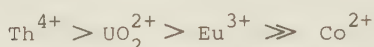
Influence du pH sur
le rendement de pré-
concentration

(a) eau déionisée et
bidistillée

(b) eau douce naturelle

(c) eau de mer

Nous constatons alors que le rendement de préconcentration baisse pour des pH très petits. C'est le résultat de la compétition entre métal et proton. Les résultats nous confirment la séquence d'affinité suivante :



séquence qui vérifie celle donnée par KEMBER et col.(58).

Nous constatons encore un déplacement des courbes vers les pH élevés en passant de l'eau distillée à l'eau de mer. Ceci est particulièrement marqué dans le cas de l' Eu^{3+} . Nous avons alors étudié si la force ionique du milieu peut en être responsable. Les courbes de rendement en fonction du pH ont été établies, pour l' Eu^{3+} , avec des solutions de force ionique croissante. La Figure II-3 montre les résultats obtenus. Le domaine de préconcentration optimal se déplace vers les pH élevés tout en s'élargissant. Ce comportement se retrouve dans les courbes présentées à la Figure II-2 a, b et c.

Nous sommes donc en mesure de dire que la force ionique joue un rôle prépondérant dans le déplacement des courbes de rendement.

II-1-1-2 Etude de la cinétique de préconcentration

Dans ce paragraphe, nous avons étudié les différents paramètres pouvant influencer la vitesse de préconcentration.

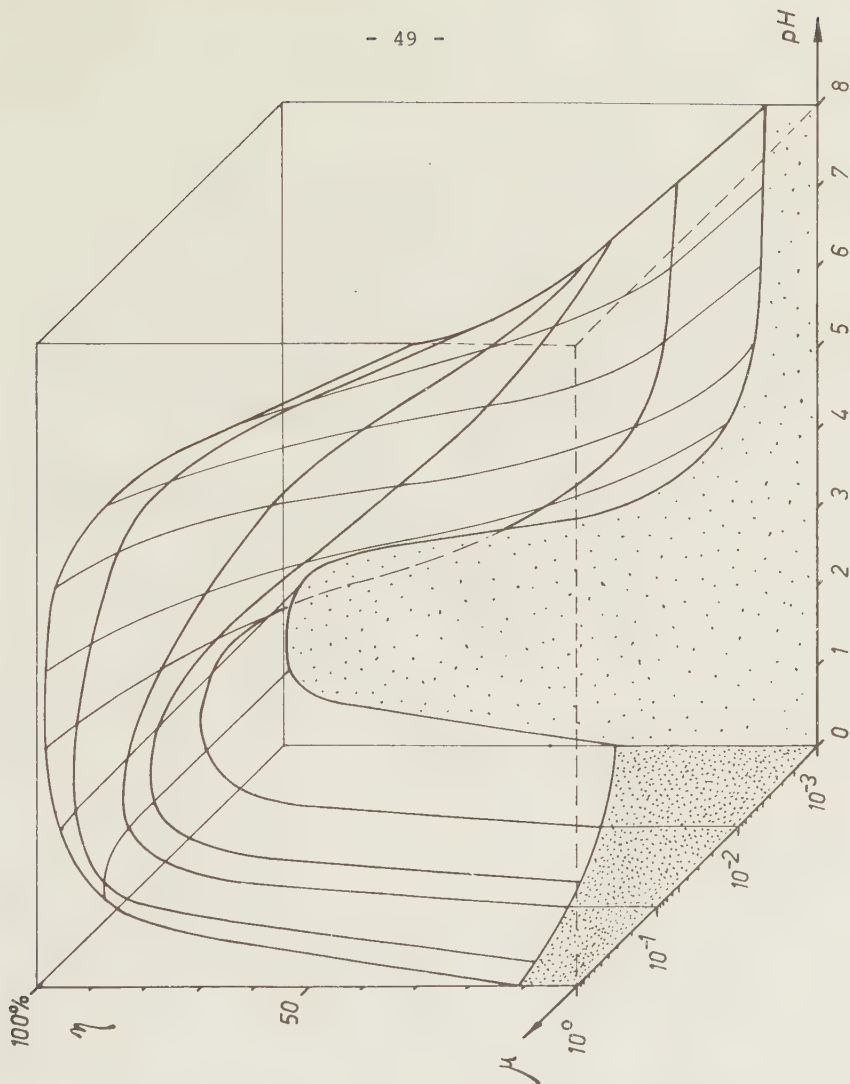
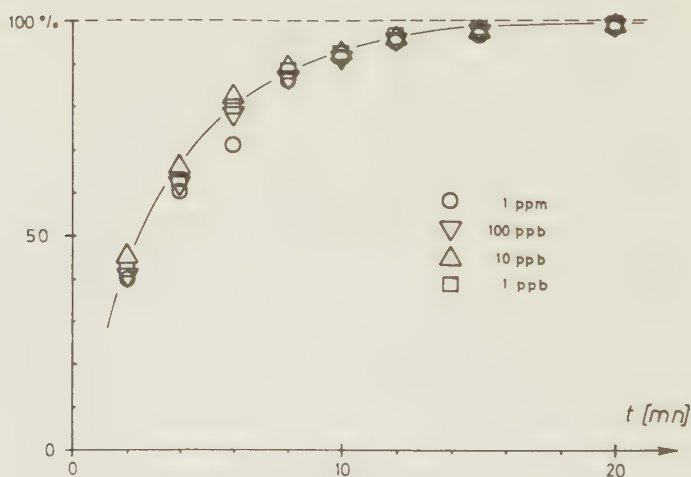


Figure II-3
Influence du pH et
de la force ionique
sur le rendement de
préconcentration de
 $1, \text{Eu}^{3+}$

L'influence de la concentration de l'élément à pré-concentrer sur la vitesse de préconcentration a été le premier point étudié. Les résultats sont résumés sur la Figure II-4.

Figure II-4 Influence de la concentration de l'élément à préconcentrer sur la cinétique de préconcentration (Eu^{3+})



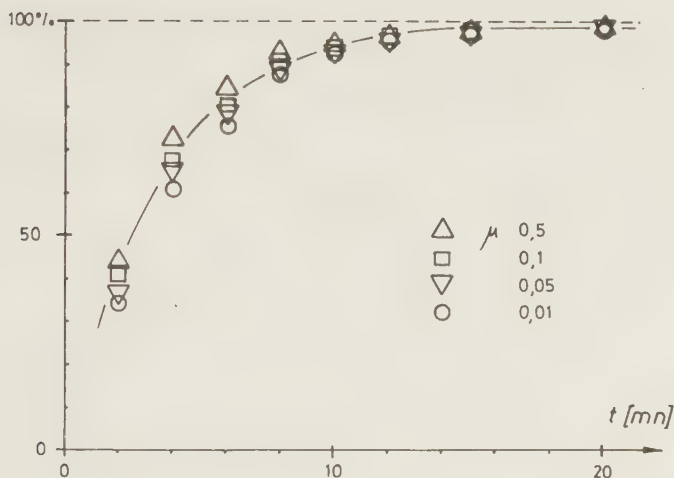
Cette étude, qui a été effectuée sur des solutions d' Eu^{3+} de concentration variant de 1 ppb à 1 ppm, ne révèle pas de différence significative dans les cinétiques.

Le deuxième point était de déterminer l'influence de la force ionique de la solution contenant l'élément à préconcentrer sur la vitesse de préconcentration.

Comme dans la première partie de cette étude, l' Eu^{3+} a été choisi.

Les solutions à préconcentrer avaient les forces ioniques suivantes : 0,01, 0,05, 0,1 et 0,5. Le pH a été ajusté dans chacune des solutions afin d'être dans les conditions optimales. La Figure II-5 illustre les résultats obtenus.

Figure II-5 Influence de la force ionique sur le rendement de préconcentration (Eu^{3+})

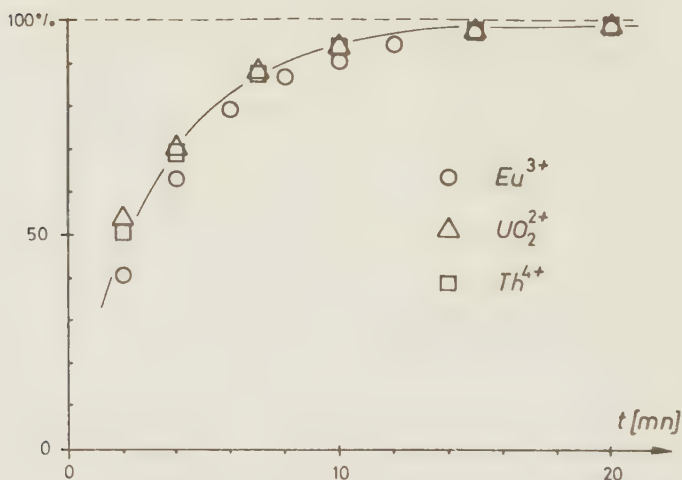


Il apparaît que la vitesse de préconcentration n'est pas affectée par la force ionique de l'échantillon.

Il nous restait encore à voir si cette cinétique de préconcentration dépendait de la nature de l'élément préconcentré. C'est ce que nous avons étudié dans cette troisième partie en partant de solutions contenant 1 ppm des éléments suivants : Th^{4+} , UO_2^{2+} , et Eu^{3+} .

Les résultats sont résumés dans la Figure II-6. Il n'y a pas de différences significatives entre les cinétiques de préconcentration de ces différents éléments.

Figure II-6 Influence de la nature de l'élément à préconcentrer sur la cinétique de préconcentration

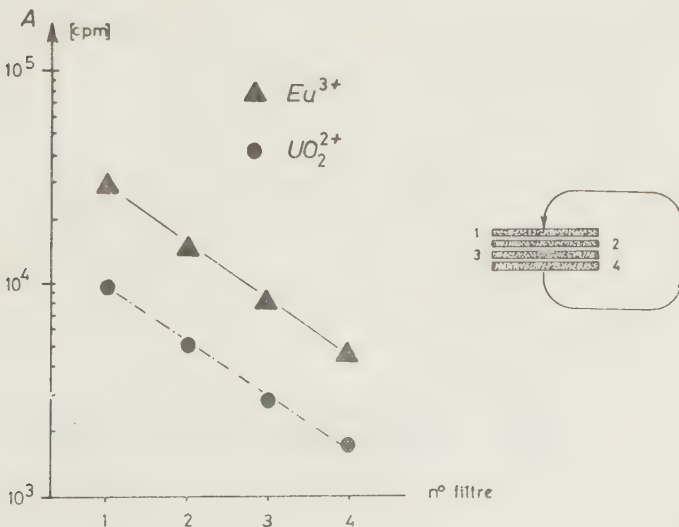


II-1-1-3 Etude de la répartition des éléments pré- concentrés dans l'épaisseur du filtre

Comme la spectrométrie X est aussi utilisée, il est important de pouvoir évaluer l'autoabsorption et l'atténuation du rayonnement dans le support. C'est dans ce but que nous étudions la répartition des éléments préconcentrés dans l'épaisseur du filtre.

Cette étude a été effectuée sur les deux éléments suivants : Eu^{3+} et UO_2^{2+} . Les résultats obtenus (cf Figure II-7) nous montrent que la répartition en élément préconcentré est exponentielle (la quantité d'élément diminue exponentiellement du premier filtre au dernier), ce qui nous permet de conclure qu'au niveau d'un seul filtre, la répartition suit la même loi.

Figure II-7 Répartition des éléments préconcentrés dans l'épaisseur du filtre

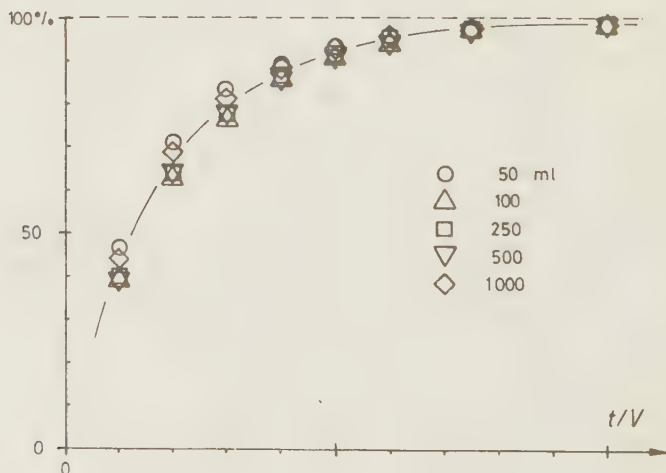


Le métal est donc presque uniquement préconcentré à la surface du filtre. L'effet d'atténuation dû à la répartition du métal dans le filtre sera donc négligeable.

II-1-1-4 Etude de l'influence du volume de l'échantillon à préconcentrer sur le rendement de préconcentration

Toutes les études précédentes ont été effectuées sur des solutions de 50 cm³ de volume. Il est donc important de voir si la quantitativité de l'opération se vérifie pour des échantillons allant jusqu'à un litre. Des cinétiques de préconcentration d'Eu³⁺ ont été établies à partir de solutions de 50, 100, 250, 500 et 1.000 ml de volume pour un débit de 25 ml/mn (cf Figure II-8).

Figure II-8 Influence du volume de l'échantillon sur le rendement de préconcentration (Eu³⁺)



Dans ce graphique, nous avons reporté le rendement d'extraction en fonction du temps de recyclage de la solution, pondéré par le volume de cette même solution. Nous constatons alors que, d'une part, le rendement d'extraction n'est pas diminué par l'augmentation du volume de l'échantillon et que, d'autre part, la cinétique n'est pas modifiée. Donc les résultats précédents sont aussi valables quel que soit le volume de l'échantillon, ceci pour autant que la proportionnalité entre le temps d'élution et le volume de l'échantillon soit conservée.

II-1-1-5 Etude de la décontamination en élément interférent

Cette étude était nécessaire afin de pouvoir préciser le taux de décontamination en élément interférent. Nous n'avons considéré que le cas du sodium qui est l'élément interférent majeur dans les milieux naturels. Les résultats obtenus, qui sont présentés dans le Tableau II-1, prouvent que le taux de décontamination est important.

Tableau II-1 Décontamination en sodium

Milieu	$A_i \text{ sol } [\text{cpm}]$	$A_f [\text{cpm}]$	τ_D
Arve	22.707	180	6,5 o/oo
	22.733	118	
Mer	22.716	95	4,0 o/oo
	22.796	92	

$$\tau_D = \frac{\text{quantité préconcentrée sur filtre}}{\text{quantité initiale dans la solution}}$$

$A_i \text{ sol}$ = activité initiale de la solution

A_{filtre} = activité du filtre

II-1-2 Conclusion

Les filtres cellulose phosphate que nous avons étudiés dans ce chapitre paraissent être un support tout à fait valable pour la préconcentration d'éléments traces tels que l'uranium, le thorium et les lanthanides. Ces éléments sont extraits quantitativement des eaux naturelles dans les conditions suivantes :

- pH 1-2 (HNO_3)
- temps de recyclage (fonction du volume)
2,5 mn/ml d'échantillon (pour un débit de
25 ml/mn et des filtres de 2,3 mm de ϕ).

II-2 ETUDE DES CONDITIONS D'APPLICATION DE LA PRE- CONCENTRATION SUR FILTRES CELLULOSE PHOSPHATE A L'ACTIVATION NEUTRONIQUE

Les trois problèmes majeurs sont :

- (a) mesurer l'importance du bruit de fond d'un filtre irradié. Le phosphore est activé ($^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$) et, étant un émetteur β^- pur, il va donc avoir une forte contribution au bruit de fond (cf Première Partie) en spectrométrie X. A ceci vient encore s'ajouter la contribution du sodium ($^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$) qui est aussi présent dans le filtre.
- (b) voir si le filtre contient, avant préconcentration, des éléments pouvant interférer lors du dosage.

- (c) tester la technique d'analyse proprement dite, c'est-à-dire vérifier la linéarité d'adsorption et de détection pour un vaste domaine de concentration.

II-2-1 Résultats

II-2-1-1 Irradiation à faible flux

Les irradiations à faible flux (de l'ordre de $10^9 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) ont montré que, pour des mesures en spectrométrie X, le bruit de fond était extrêmement faible et qu'aucun photopic n'apparaissait.

II-2-1-2 Irradiation à flux élevé

Pour des temps d'irradiation de l'ordre de 30 m à un flux de $5 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, le filtre présente en spectrométrie X un bruit de fond modéré et toujours aucun photopic. En spectrométrie γ on voit apparaître les pics de ^{24}Na , mais une analyse d'un spectre complexe reste possible.

Pour des temps d'irradiation d'environ 12 heures à un flux de $10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, le bruit de fond devient important pour la spectrométrie X mais toujours aucune interférence spectrale n'apparaît, si ce n'est les pics de fluorescence du plomb ($\text{Pb-K}_{\alpha, \beta}$) provoqués par le château de plomb. Le spectre gamma présente les photopics du ^{24}Na , ^{42}K , etc. L'analyse reste possible.

II-2-1-3 Tests de la technique d'analyse

Ces tests consistaient à préconcentrer des quantités connues d'uranium. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure II-9, où l'on a reporté dans un graphique le nombre d'impulsions obtenues sous le photopic de 74,6 keV (U^{239}) pour un temps de comptage de 500 s en fonction de la quantité d'uranium présente dans la solution.

Ceci nous montre que la linéarité est parfaite dans un large domaine de concentration et que la limite de sensibilité de la méthode est de l'ordre de 0,1 μ g d'uranium (ce qui correspond pour un échantillon d'un litre à une concentration de 0,1 ppb) pour une irradiation de 20 m à un flux de 10^9 n/cm².sec et un temps de comptage de 500 s.

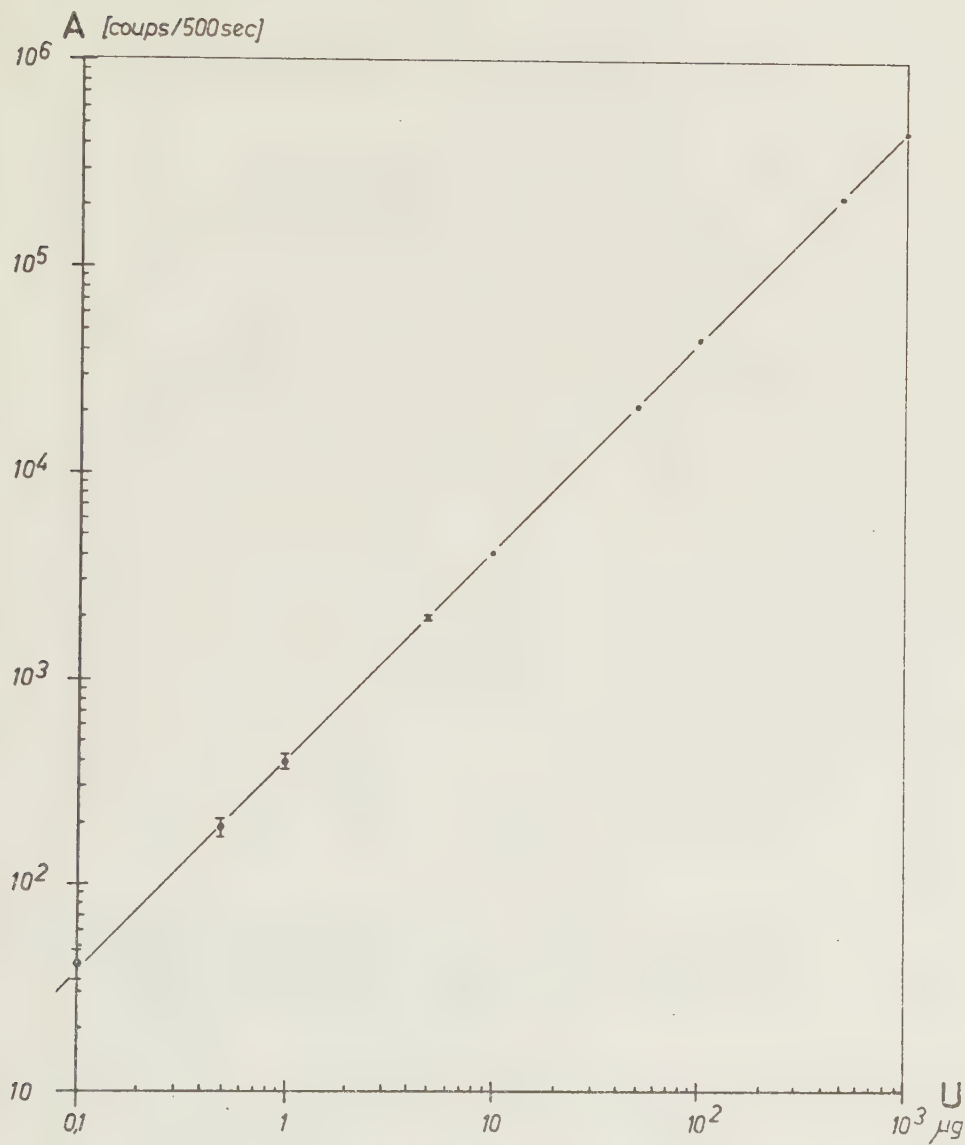
II-2-2 Conclusion

En conclusion, nous pouvons affirmer que les filtres cellulose phosphate, en tant que support de préconcentration, peuvent être parfaitement appliqués à l'analyse par activation neutronique suivie de spectrométrie X et γ à haute résolution.

Les conditions optimum de préconcentration pour une eau douce naturelle sont : pH 1-2 (HCl ou HNO₃).

Les éléments préconcentrés sont : Th⁴⁺ UO₂²⁺ et RE.

Figure II-9



CHAPITRE III

ETUDE DES FILTRES CHARGES DE RESINE ANIONIQUE

III-1 INTRODUCTION

Afin de mettre au point des méthodes permettant, toujours en vue d'analyse par activation neutronique, la préconcentration d'éléments d'importance biologique tels que le mercure, le cuivre, le zinc, etc, nous avons étudié la possibilité offerte par les filtres échangeurs d'ions de type anionique. La préconcentration s'effectue par formation de complexes métalliques chargés négativement. Nous avons retenu deux types de complexes pour cette étude: les chlorocomplexes et les cyanocomplexes (63, 64).

III-1-1 Préconcentration des chlorocomplexes

KRAUS et ses collaborateurs (65) ont beaucoup étudié la séparation des métaux sur échangeurs anioniques dans les solutions d'acide chlorhydrique. Ils ont montré que les courbes des coefficients de distribution des divers métaux en fonction de la concentration en acide chlorhydrique de la solution, diffèrent énormément du fait de la stabilité plus ou moins grande des chlorocomplexes formés (cf Tableau III-1).

La Figure III-1, extraite du travail de KRAUS et NELSON (65) donne les ordres de grandeur du coefficient de distribution D pour la plupart des métaux du tableau périodique.

Tableau III-1 Constantes de stabilité des chloro-complexes d'après Ringbom (66).

Chlorure Cl^-							
Ion	Force ionique	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_3$	$\log\beta_4$	$\log\beta_5$	$\log\beta_6$
Ag^+	0,2	2,9	4,7	5,0	5,9		
Ag^+	Var.	$\log[\text{Ag}_2\text{Cl}]/[\text{Ag}]^2[\text{Cl}] = 6,7$					
Au^{3+}	Var.				26		
Bi^{3+}	2	2,4	3,5	5,4	6,1	6,7	6,6
Cd^{2+}	0,1	1,6	2,1	1,5	0,9		
Cu^+	0,67			5,3			
Cu^{2+}	1	0,1	-0,5				
Fe^{2+}	2	0,4					
Fe^{3+}	1	0,6	0,7	-0,7			
Hg^{2+}	0,5	6,7	13,2	14,1	15,1		
In^{3+}	1	1,4	2,2	3,2			
Mn^{2+}	0,7	0,6	0,8	0,4			
Pb^{2+}	0,1	1,2	0,6	1,2			
Sn^{2+}	3	1,15	1,7	1,7			
Th^{4+}	4	0,1	-0,9	-1,4	-1,85		
Tl^{3+}	0	8,1	13,6	15,8	18		
UO_2^{2+}	1,2	1,6					
Zn^{2+}	3	-0,2	-0,6	0,15			

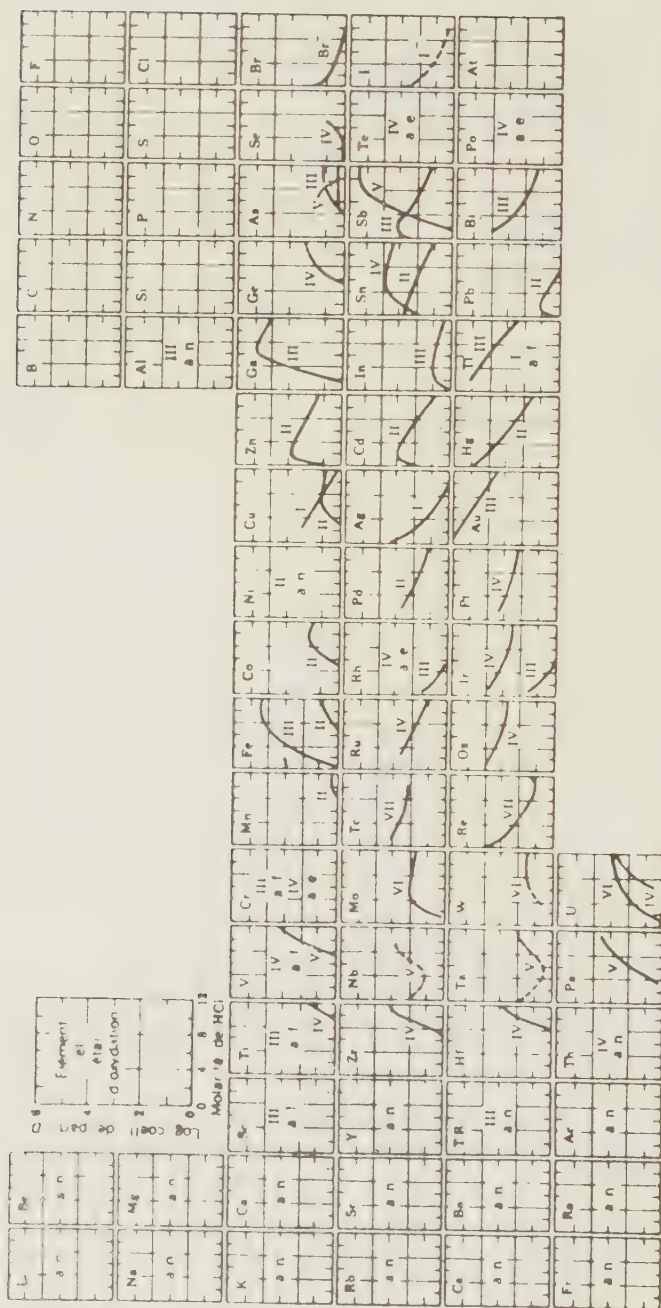


FIG. VI. 5. — Adsorption des éléments sur un échangeur d'anions à partir de solutions d'HCl. a. n. = adsorption nulle à partir de solutions d'HCl $< 12 M$; a. f. = adsorption faible à partir de solutions d'HCl $12 M$ ($0.3 < D < 1$); a. e. = adsorption élevée ($D > 1$). D'après Kraus et Nelson

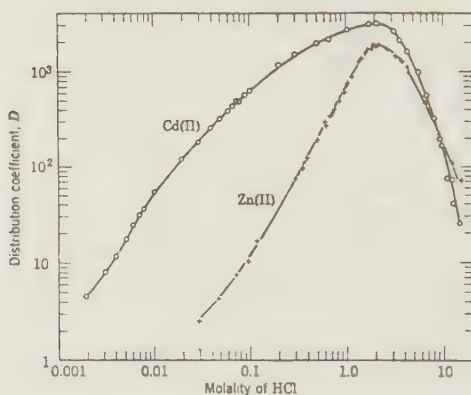
On peut distinguer les quatre catégories d'éléments suivantes :

- 1) Les éléments peu ou pas du tout échangés. Ceux-ci ne forment pas de chlorocomplexes chargés négativement. A cette catégorie appartiennent les métaux des trois premiers groupes du tableau périodique, y compris les terres rares et quelques autres ions tels que Tl(I) , Ni(II) et Al .
- 2) Les éléments faiblement adsorbés à partir de solutions très concentrées en HCl . Cette catégorie comprend les métaux du groupe IV(a) et quelques autres ions qui sont Ti(IV) , Th(IV) , Fe(II) , Ge(IV) , U(IV) et U(VI) .
- 3) Les éléments présentant une adsorption maximum à une concentration particulière en HCl . Les ions de ces éléments ont une charge moyenne positive avant ce maximum et une charge moyenne négative après. En d'autres termes, après le maximum, les ions chlorure disputent les sites d'adsorption aux chlorocomplexes métalliques chargés négativement. Dans cette catégorie, on trouve entre autre Fe(III) , Co(II) , Zn(II) , Cd(II) , Sn(IV) , Pb(II) , Sb(III) , Sb(V) .
- 4) Les éléments présentant des courbes d'adsorption décroissantes. Ces derniers forment des chlorocomplexes stables même à de faibles concentrations en HCl . Cette catégorie d'éléments comprend des ions tels que Au(III) et Hg(II) .

La méthode de séparation devant être en fait une préconcentration, la condition nécessaire est de minimiser les sources de contamination. Toute adjonction de réactif est une source potentielle de contamination. Il est donc clair que nous ne pourrions pas ajouter à la solution à analyser de grandes quantité de réactif. Nous serons donc obligés de travailler en milieu relativement dilué.

Les éléments formant des chlorocomplexes stables, même en milieu dilué pour de faibles concentration en acide chlorhydrique, seront de toute façon retenus alors que des problèmes risquent de se poser dans le cas des éléments ne formant des complexes stables qu'en milieu concentré. C'est notamment le cas du Cd(II) et du Zn(II). Les courbes d'adsorption de ces éléments dans l'acide chlorhydrique, extraites des travaux de KRAUS et NELSON (65), sont présentées à la Figure III-2.

Figure III-2 Courbes d'adsorption du Cd(II) et du Zn(II) dans des solutions d'acide chlorhydrique (d'après Kraus et Nelson)



Au vu de ces courbes, une concentration en chlorure égale à 0,1 M paraît être un juste compromis entre une adsorption maximum d'un maximum d'éléments et un risque de contamination minimum.

III-1-2 Préconcentration des cyanocomplexes

Comme nous l'avons vu dans le cas de la préconcentration des chlorocomplexes, la préconcentration des complexes métalliques chargés négativement est essentiellement fonction de la tendance des métaux à former de tels complexes.

Il est donc primordial de connaître la stabilité des complexes mis en jeu.

Les constantes de stabilité des cyanocomplexes dont nous voulons étudier la préconcentration sont données dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 Constantes de stabilité des principaux cyanocomplexes (selon Ringbom)

Cyanure CN^-					
Ion	Force ionique	$\log \beta_1^{\text{CN}}$	$\log \beta_2^{\text{CN}}$	$\log \beta_3^{\text{CN}}$	$\log \beta_4^{\text{CN}}$
H^+	0,1	9,2			
Ag^+	0-0,3		21,1	21,8	20,7
Au^+	Var.		38,3		
Cd^{2+}	3	5,5	10,6	15,3	18,9
Cu^+	0		24,0	28,6	30,3
Hg^{2+}	0,1	18,0	34,7	38,5	41,5
Ni^{2+}	0,1				31,3
Pb^{2+}	1				10
Zn^{2+}	0,1				16,7

Le ion cyanure n'étant stable qu'en milieu basique, nous travaillerons donc dans une gamme de pH assez élevé. Par conséquent, il faudra considérer non seulement la formation des cyanocomplexes, mais encore celle des hydroxocomplexes pouvant se former à ces pH. Les constantes de stabilité des principaux hydroxocomplexes sont présentées au Tableau III-3.

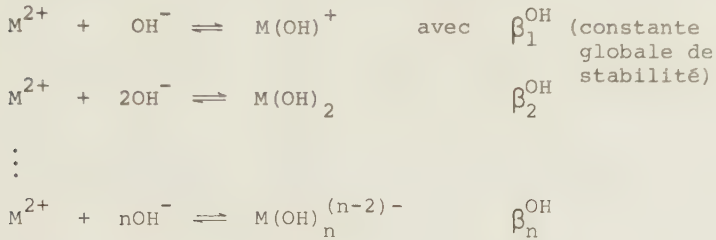
Afin de pouvoir choisir les conditions expérimentales, il est nécessaire de connaître, selon les concentrations en cyanure et le pH, la concentration relative des différentes espèces en solution. Nous avons alors étudié théoriquement le système.

Tableau III-3 Constantes de stabilité des complexes métalliques avec les ions hydroxyde (selon Ringbom)

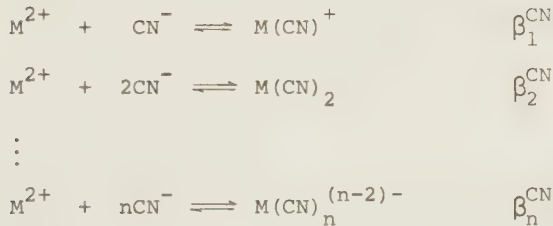
Ion	Force ionique	$\log \beta_1^{\text{OH}}$	$\log \beta_2^{\text{OH}}$	$\log \beta_3^{\text{OH}}$	$\log \beta_4^{\text{OH}}$
Ag^+	0	2,3	3,6	4,8	-
Al^{3+}	2	-	-	-	33,3
Cd^{2+}	3	4,3	7,7	10,3	12,0
Co^{2+}	0,1	5,1	-	10,2	-
Hg^{2+}	0,5	10,3	21,7	-	-
Pb^{2+}	0,3	6,2	10,3	13,3	-
Zn^{2+}	0	4,4	-	14,4	15,5

Un métal M^{2+} , bivalent, pouvant former des cyanocomplexes et des complexes avec les ions hydroxydes, a été considéré. La stabilité de ceux-ci dépendra du pH.

Les complexes suivants ont été pris en considération :



et



Nous avons donc : $|M(OH)^{+}| = \beta_1^{OH} |M^{2+}| \cdot |OH^{-}| \quad (1)$

$$|M(OH)_2| = \beta_2^{OH} |M^{2+}| \cdot |OH^{-}|^2 \quad (2)$$

$\vdots$

$$|M(OH)_n^{(n-2)-}| = \beta_n^{OH} |M^{2+}| \cdot |OH^{-}|^n \quad (n)$$

et

$$|M(CN)^{+}| = \beta_1^{CN} |M^{2+}| \cdot |CN^{-}| \quad (1')$$

$$|M(CN)_2| = \beta_2^{CN} |M^{2+}| \cdot |CN^{-}|^2 \quad (2')$$

$\vdots$

$$|M(CN)_n^{(n-2)-}| = \beta_n^{CN} |M^{2+}| \cdot |CN^{-}|^n \quad (n')$$

$$\text{et par définition} \quad \alpha_{M(OH,CN)} = \frac{|M_{\text{tot}}|}{|M^{2+}|} \quad (a)$$

où $|M_{\text{tot}}|$ = conc. totale en M

$|M^{2+}|$ = conc. en M^{2+} libre

$$\begin{aligned} |M_{\text{tot}}| &= |M^{2+}| + |M(OH)^+| + |M(OH)_2| + |M(OH)_3^-| + \dots \\ &\dots + |M(OH)_n^{(n-2)-}| + \dots \\ &\dots + |M(CN)^+| + |M(CN)_2| + |M(CN)_3^-| + \dots \\ &\dots + |M(CN)_n^{(n-2)-}| \end{aligned} \quad (b)$$

En portant les expressions de $|M(OH)^+|$, $|M(OH)_2|$, ...

$|M(OH)_n^{(n-2)-}|$ et $|M(CN)^+|$, $|M(CN)_2|$, $|M(CN)_3^-|$, ...

$|M(CN)_n^{(n-2)-}|$ des équations (1) à (n) et (1') à (n')

dans l'équation (b) puis en remplaçant dans (a), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \alpha_{M(CN,OH)} &= 1 + \beta_1^{OH} |OH^-| + \beta_2^{OH} |OH^-|^2 + \dots \\ &\dots + \beta_n^{OH} |OH^-|^n + \beta_1^{CN} |CN^-| + \beta_2^{CN} |CN^-|^2 + \dots \\ &\dots + \beta_n^{CN} |CN^-|^n \end{aligned}$$

Or, CN^- étant basique ($pK_{ab} = 9,3$), la concentration en CN^- libre est fonction du pH et de son K_{ab} :

$$K_{ab} = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]} \quad \text{d'où} \quad [CN^-] = K_{ab} \frac{[HCN]}{[H^+]}$$

Or $[CN_{tot}] = [HCN] + [CN^-]$, donc $[HCN] = [CN_{tot}] - [CN^-]$

Et par conséquent :

$$[CN^-] = \frac{K_{ab}}{[H^+] + K_{ab}} [CN_{tot}]$$

que l'on peut encore écrire

$$[CN^-] = \frac{[CN_{tot}]}{\alpha_{CN}}$$

avec

$$\alpha_{CN} = \frac{[H^+] + K_{ab}}{K_{ab}}$$

Il est alors aisé de calculer α_{CN} en fonction du pH pour une valeur de $[CN_{tot}]$ fixée à priori. Pour chaque valeur de $[CN^-]$ obtenue, il est possible de calculer $\alpha_{M(CN,OH)}$ et les concentrations relatives des différents complexes en solution sont alors directement calculables en % de la quantité totale de métal en solution.

Pour cela, la quantité totale de métal en solution est fixée

$$[M_{tot}] = 100$$

En prenant alors l'équation (a), (1) à (n) et (1') à (n'), nous avons :

$$|M^{2+}| = \frac{100}{\alpha_{M(CN,OH)}}$$

$$|M(OH)^+| = \frac{100}{\alpha_{M(CN,OH)}} \cdot \beta_1^{OH} \cdot |OH^-|$$

$$|M(OH)_2| = \frac{100}{\alpha_{M(CN,OH)}} \cdot \beta_2^{OH} \cdot |OH^-|^2$$

⋮

$$|M(OH)_n^{(n-2)-}| = \frac{100}{\alpha_{M(CN,OH)}} \cdot \beta_n^{OH} \cdot |OH^-|^n$$

et

$$|M(CN)^+| = \frac{100}{\alpha_{M(CN,OH)}} \cdot \beta_1^{CN} \cdot |CN^-|$$

$$|M(CN)_2| = \frac{100}{\alpha_{M(CN,OH)}} \cdot \beta_2^{CN} \cdot |CN^-|^2$$

⋮

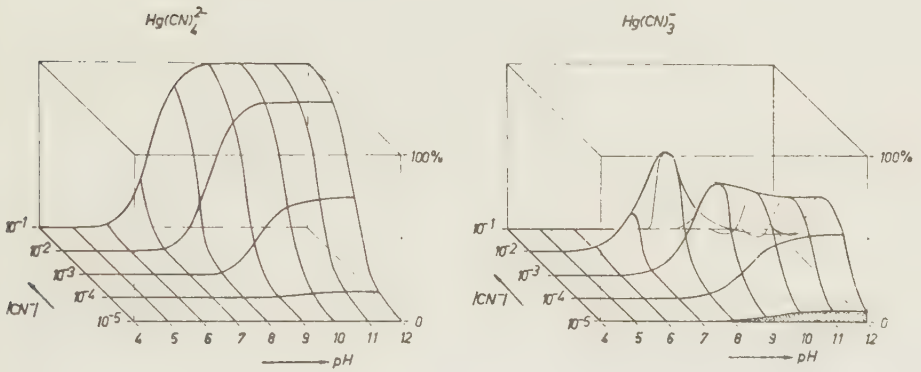
$$|M(CN)_n^{(n-2)-}| = \frac{100}{\alpha_{M(CN,OH)}} \cdot \beta_n^{CN} \cdot |CN^-|^n$$

Nous avons calculé de cette manière la concentration en complexes métalliques chargés négativement pour deux éléments qui nous intéressaient particulièrement, le mercure et le zinc. Les courbes obtenues sont présentées aux Figures III-3 et 4 respectivement pour le mercure et le zinc.

Comme dans le cas précédent, pour les chlorocomplexes, il se pose ici le même problème d'optimisation : ajouter une quantité minimum d'agent complexant et obtenir un rendement

de préconcentration maximum. Les courbes obtenues montrent que les conditions sont optimales pour des solutions 10^{-3} M en cyanure.

Figure III-3 Concentration relative des différents complexes du mercure dans un milieu de pH variable et de concentration en ligand comprise entre 10^{-1} et 10^{-5} M



Concentration globale en espèces négatives, relativement à la concentration totale en métal en solution

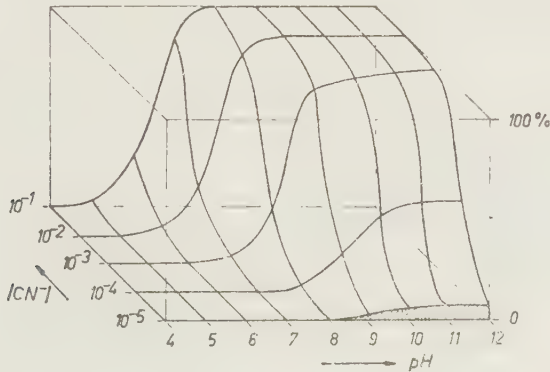
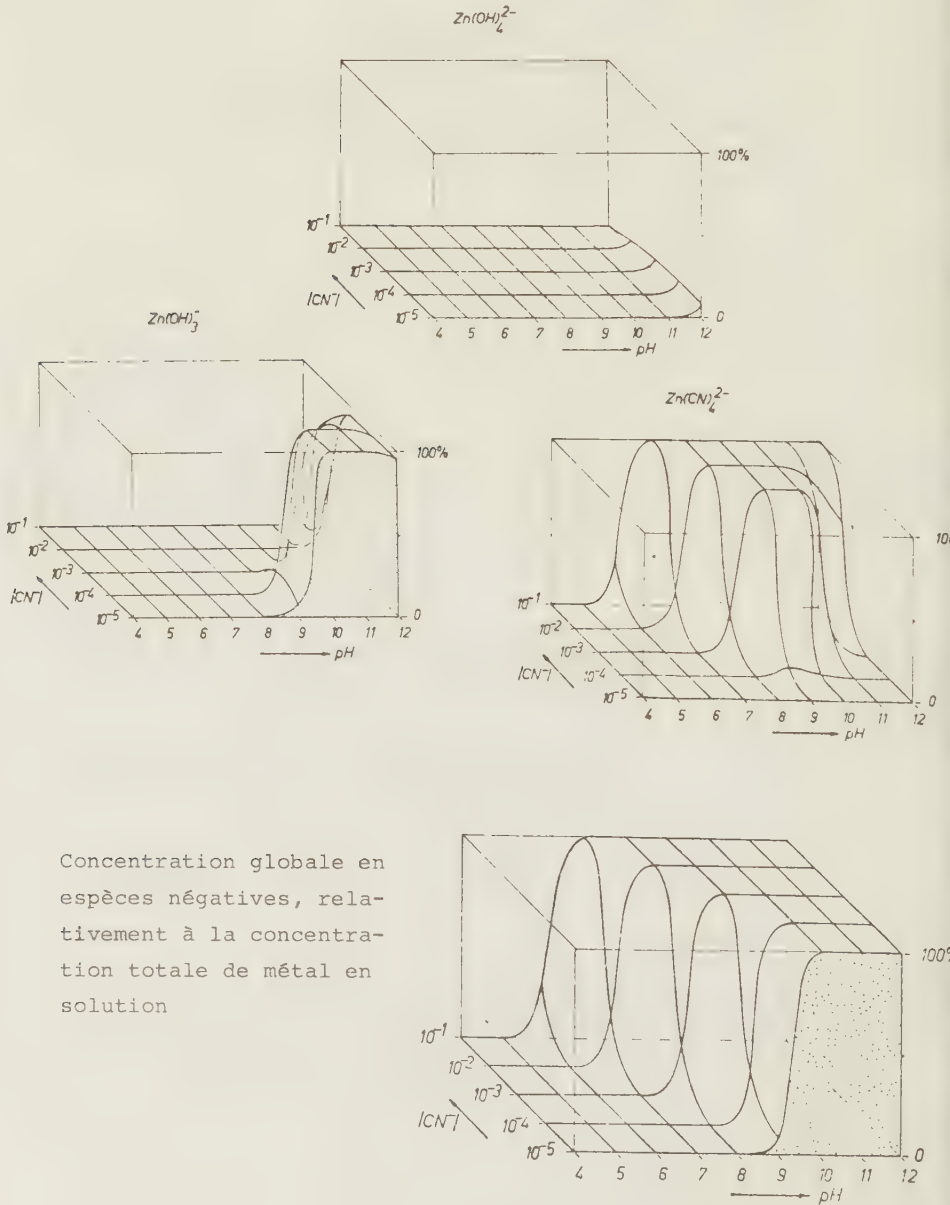


Figure III-4 Concentration relative de différents complexes chargés négativement du zinc, dans un milieu de pH variable et de concentration en ligand (CN^-) comprise entre 10^{-1} et 10^{-5} M



III-2 ETUDE DE LA PRECONCENTRATION DES CHLORO-
COMPLEXES SUR RESINES ANIONIQUES

III-2-1 Résultats

III-2-1-1 Etude de la cinétique et du rendement de
préconcentration

L'influence des paramètres suivants sur la cinétique et le rendement de préconcentration ont été étudiés :

- la nature du métal préconcentré,
- la concentration du métal préconcentré,
- la complexité du milieu.

Les résultats obtenus sont résumés dans les Figures III-5 a, b et c. Les métaux qui forment des chlorocomplexes très stables, comme l'or et le mercure, sont retenus quantitativement dans tous les milieux. De plus, leur cinétique de préconcentration est identique et n'est pas affectée par la complexité du milieu. Quant à l'argent, il est extrait quantitativement de l'eau déionisée et bidistillée et de l'eau de l'Arve, alors que son rendement d'extraction tombe à moins de 30 % dans le cas de l'eau de mer. Le zinc et le cadmium ne sont que faiblement adsorbés sur le filtre quel que soit le milieu.

L'influence de la concentration de l'élément à extraire a été étudié dans le cas de la préconcentration du mercure, et les résultats obtenus sont montrés sur la Figure III-6. La concentration de l'élément n'influence pas la cinétique et le rendement de préconcentration.

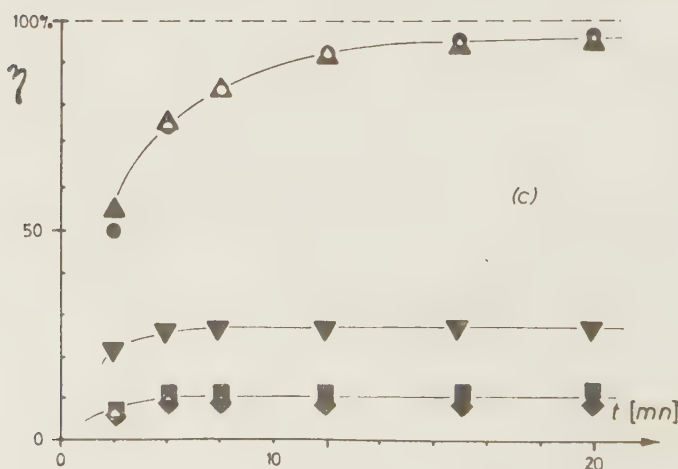
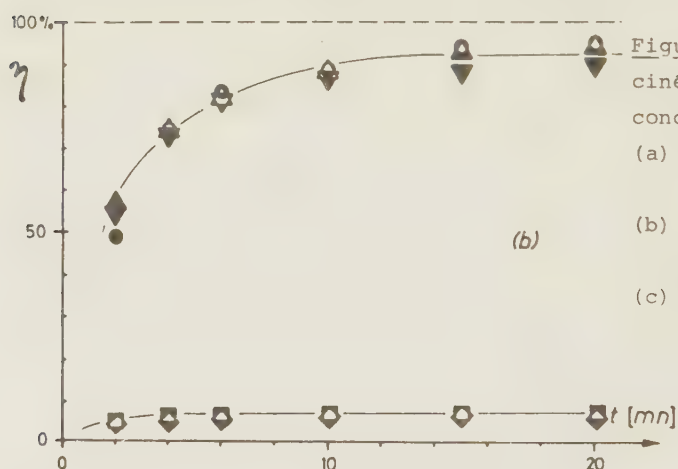
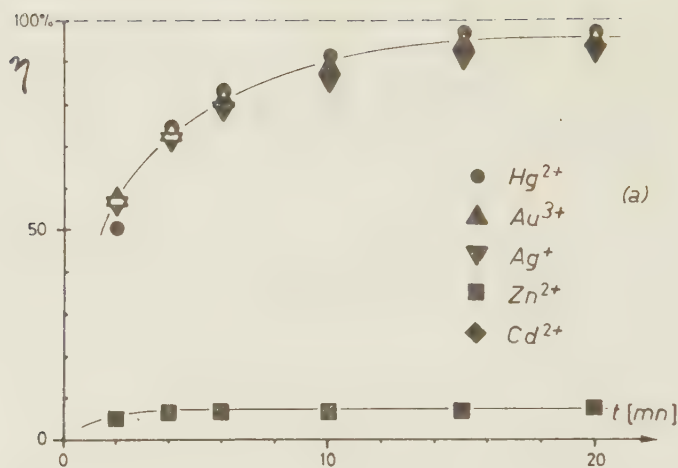
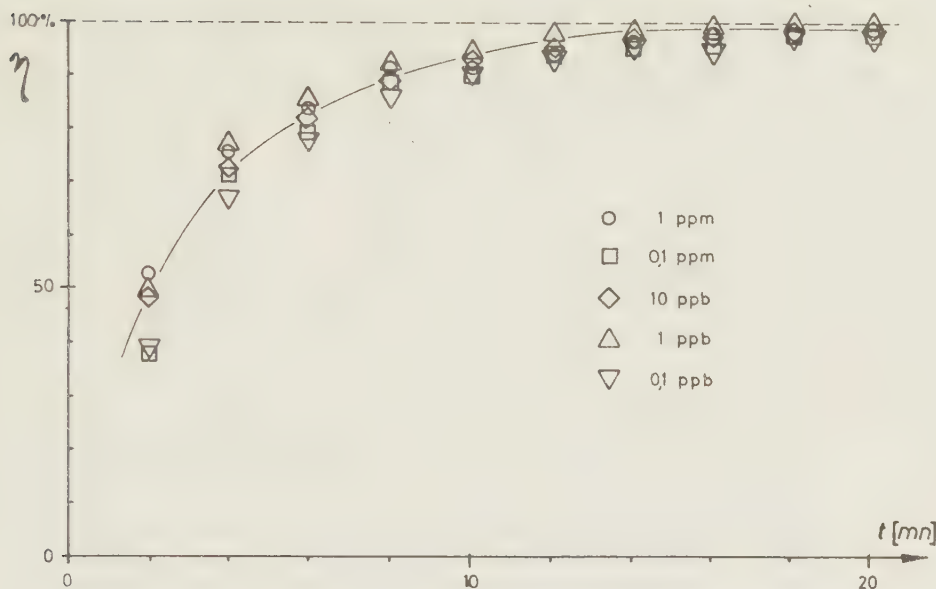


Figure III-5
cinétique de pré-
concentration
(a) eau déionisée
et bidistillée
(b) eau douce
naturelle
(c) eau de mer

Figure III-6 Influence de la concentration de l'élément à préconcentrer sur la vitesse et le rendement de la préconcentration (Hg^{2+})



III-2-1-2 Etude de la répartition de l'élément extrait dans l'épaisseur du filtre

La Figure III-7 montre que pour ce type de filtre aussi, la quantité d'élément préconcentré diminue exponentiellement dans l'épaisseur du support, comme dans le cas de la cellulose phosphate. Les phénomènes d'auto-atténuation seront par conséquent négligeables.

Figure III-7 Répartition de l'élément extrait dans l'épaisseur du filtre (Hg^{2+})



III-2-1-3 Etude de l'influence du volume de l'échantillon sur le rendement de préconcentration

Pour des questions de sensibilité de la méthode, il est vraisemblable que la préconcentration devra se faire sur des échantillons de grand volume. C'est pourquoi nous avons voulu vérifier la quantitativité de l'extraction en fonction du volume de l'échantillon. Les chiffres résumés dans le Tableau III-4 nous montrent que le volume de l'échantillon n'affecte que très peu le rendement de préconcentration du métal.

Tableau III-4 Rendement de préconcentration en fonction du volume de l'échantillon (établi dans le cas du mercure et pour des solutions d'eau déionisée)

Volume de l'échantillon	Temps de recyclage	Rendement de préconcentration
50 ml	20 mn	97 %
100 ml	40 mn	96 %
250 ml	100 mn	98 %
500 ml	200 mn	94 %
1000 ml	400 mn	95 %

III-2-1-4 Etude de la décontamination en éléments interférents

Les résultats obtenus, qui sont présentés au Tableau III-5, montrent que la décontamination est très bonne.

$$\tau_D = \frac{\text{quantité préconcentrée sur filtre}}{\text{quantité initiale dans la solution}} = \frac{A_{\text{filtre}}}{A_{i \text{ sol}}}$$

A_{filtre} activité du filtre

$A_{i \text{ sol}}$ activité initiale de la solution

Tableau III-5 Décontamination en éléments interférents

Milieu	$A_{i \text{ sol}}$	A_{filtre}	τ_D
eau Arve	22.627 22.864	149 110	6 o/oo
eau de mer	22.397 22.675	84 90	3,5 o/oo

III-2-2 Conclusion

La préconcentration des chlorocomplexes sur filtres chargés de résine anionique micro-pulvérisée (Reeve-Angel SB-2) permet la préconcentration d'éléments traces dans les eaux naturelles.

Les conditions de préconcentration sont les suivantes :

pH 1 (HCl)

Les éléments préconcentrés sont :

Au^{3+} , Hg^{2+} , Ag^{+} (quantitativement)
 Zn^{2+} , Cd^{2+} (10 %)

III-3 ETUDE DE LA PRECONCENTRATION DES CYANOCOMPLEXES SUR FILTRES CHARGES DE RESINE ANIONIQUE

III-3-1 Résultats

III-3-1-1 Etude de la cinétique et du rendement de pré- concentration

Comme dans le cas de l'étude de la préconcentration des chlorocomplexes, l'influence des paramètres suivants sur la cinétique et la quantitativité de la préconcentration a été étudiée :

- la nature du métal préconcentré,
- la concentration du métal préconcentré,
- la complexité du milieu.

Les Figures III-8 a, b et c illustrent les résultats obtenus dans l'étude de l'influence de la nature de l'élément et de la complexité du milieu sur la séparation. Parmi les métaux considérés qui sont le mercure(II), le cobalt(II), le plomb(II), le cadmium(II), l'argent(I) et le zinc(II), seul le Pb n'est pas quantitativement préconcentré dans l'eau déionisée. Parmi les métaux étudiés, c'est l'élément qui forme les complexes négatifs les moins stables.

Dans un milieu déjà beaucoup plus complexe, tel que l'eau de l'Arve, il n'y a modification ni de la vitesse de préconcentration ni du rendement.

Ce n'est que dans l'eau de mer, qui est un milieu extrêmement complexe, que des changements apparaissent. La vitesse de préconcentration du plomb diminue de manière sensible, alors que les rendements d'extraction de l'argent et du cadmium sont tombés à 71 et 18 % respectivement.

A la Figure III-9 sont présentés les résultats de l'étude de l'influence de la concentration de l'élément préconcentré sur la cinétique de la concentration. Le domaine de concentration considéré est compris entre 1 ppm et 0,1 ppb. Le métal préconcentré est le mercure.

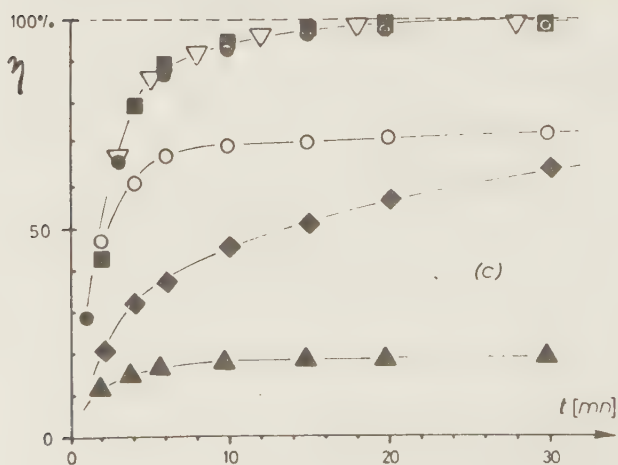
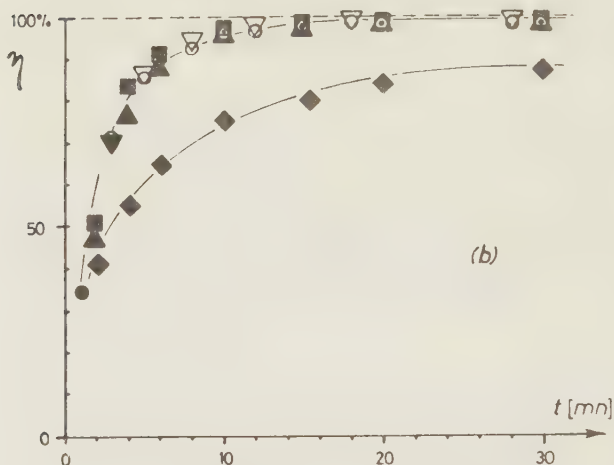
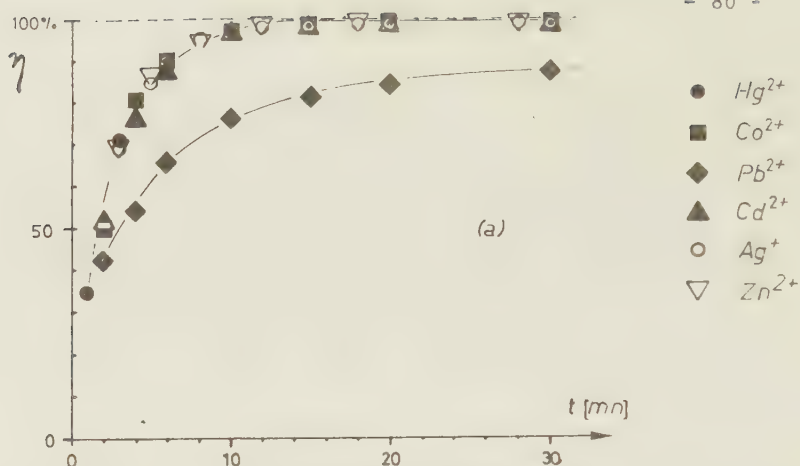


Figure III-8

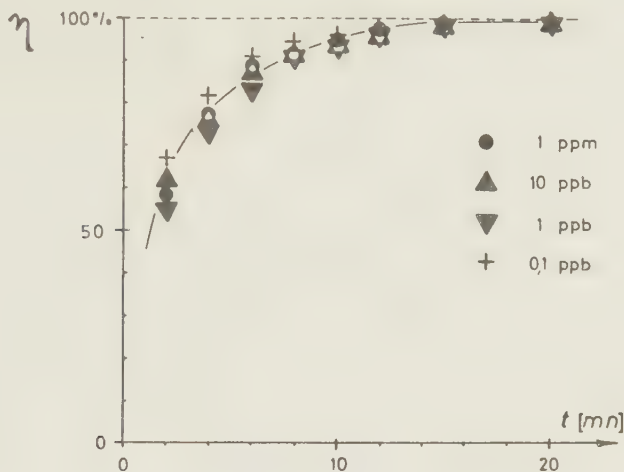
Cinétique de pré-concentration

(a) eau déionisée
et bidistillée

(b) eau douce
naturelle

(c) eau de mer

Figure III-9 Influence de la concentration de l'élément préconcentré sur la préconcentration (Hg^{2+})



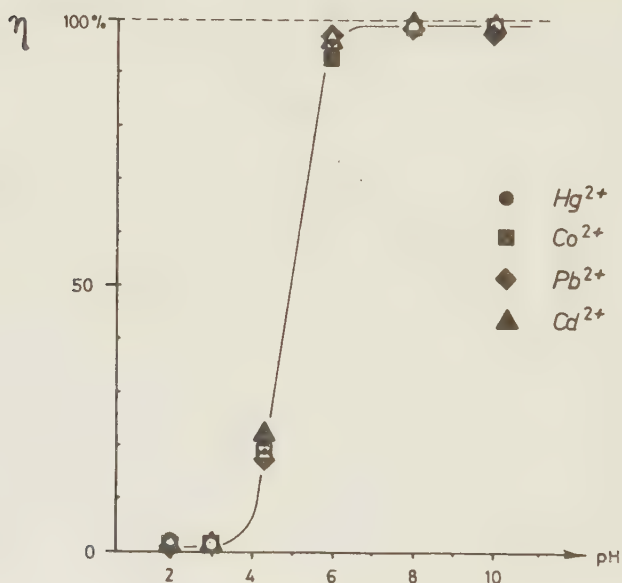
III-3-1-2 Etude de l'influence du pH sur le rendement de préconcentration

Cette étude a été entreprise sur des solutions 10^{-4} M en cyanure, pour des pH variant de 2 à 10 et elle a porté sur la préconcentration des éléments suivants :

Hg(II) , Co(II) , Pb(II) et Cd(II) .

Les résultats sont présentés à la Figure III-10.

Figure III-10 Etude de l'influence du pH sur le rendement de préconcentration ($\text{CN}^- 10^{-3} \text{ M}$)



III-3-1-3 Etude de l'influence de la concentration en agent complexant sur le rendement de préconcentration

Les essais ont été faits pour des concentrations en cyanure variant entre 10^{-2} et 10^{-6} M . Les résultats figurent au Tableau III-6. Le choix que l'on a fait a priori paraît parfaitement convenir.

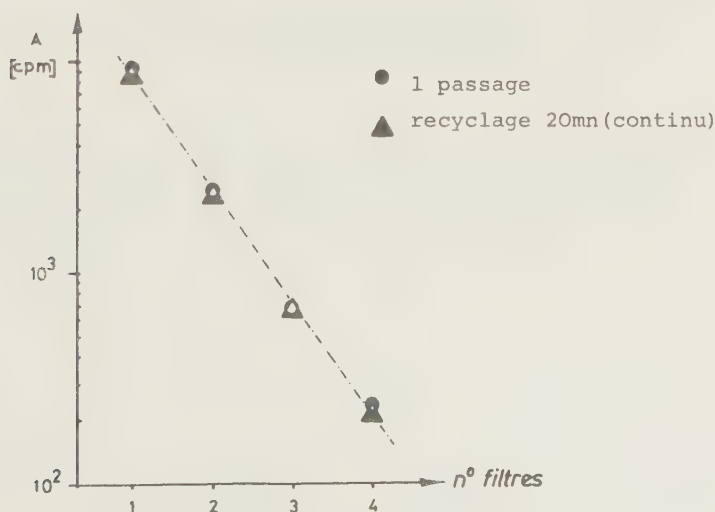
Tableau III-6 Influence de la concentration en agent complexant sur le rendement de préconcentration du mercure

Concentration [M]	Rendement [%]
10^{-2}	98
10^{-3}	99
10^{-4}	98
10^{-5}	97
10^{-6}	--

III-3-1-4 Etude de la répartition de l'élément préconcentré dans l'épaisseur du support

La distribution de l'élément séparé dans l'épaisseur du filtre est exponentielle (cf Figure III-11) comme dans le cas de la cellulose phosphate. Par conséquent, les phénomènes d'atténuation du rayonnement X de basse énergie (≤ 10 keV) dans l'épaisseur du filtre seront pratiquement négligeables. C'est le mercure qui a été utilisé pour établir cette distribution.

Figure III-11 Etude de la répartition de l'élément préconcentré dans l'épaisseur du support (Hg^{2+})



III-3-1-5 Etude de l'influence du volume de l'échantillon
sur le rendement de préconcentration

Comme le montrent les résultats qui sont résumés dans le Tableau III-7, le volume de l'échantillon n'a pas d'influence significative sur le rendement de préconcentration.

Tableau III-7 Rendement de préconcentration (*) en fonction du volume de l'échantillon

Volume [ml]	Temps de recyclage [mn]	Rendement de préconcentration [%]
50	20	98
100	40	99
250	100	95
500	200	97
1000	400	96

(*) établi dans le cas du mercure et pour des solutions d'eau déionisée.

III-3-1-6 Etude de la décontamination en éléments
interférents

Les résultats de cette étude présentés dans le Tableau III-8, prouvent que, comme dans le cas de la préconcentration des chlorocomplexes, cette technique conduit à une très bonne décontamination en ions Na^+ .

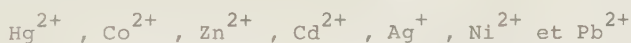
Tableau III-8 Taux de décontamination du sodium

Milieu	A_i sol [cpm]	A_{filtre} [cpm]	T_D
Arve	23.231 22.864	124 87	4,5 o/o
Mer	21.986 22.663	676 482	2 o/o

III-3-2 Conclusion

La préconcentration des éléments traces en milieu cyanure $10^{-3}M$ peut s'appliquer avec succès aux eaux naturelles.

Les éléments préconcentrés sont les suivants :



III-4 ETUDE DE L'APPLICATION A L'ACTIVATION NEUTRONIQUE DE CES TECHNIQUES DE PRECONCENTRATION D'ELEMENTS TRACES SUR FILTRES CHARGES DE RESINE ANIONIQUE

Cette étude va nous permettre de vérifier si les techniques de séparation développées dans ce chapitre sont applicables, en tant que technique de préconcentration, à l'analyse par activation neutronique suivie de spectrométrie X et(ou) γ à haute résolution.

Les critères d' "applicabilité" sont les suivants :

- La quantité d'élément à analyser présent sur le support avant préconcentration doit être petite vis-à-vis de la quantité préconcentrée.
- La quantité d'éléments interférents tels que Na, K, Br, etc. doit être aussi petite que possible.

III-4-1 Mode opératoire

Deux séries de filtres ont été considérées. Sur la première série, un litre d'eau déionisée et bidistillée auquel 5 ml d'HCl "suprapur" concentré ont été ajoutés, a été recyclé sur chacun des filtres. Sur la deuxième série, ce sont des solutions d'un litre d'eau déionisée et bidistillée auquel 1 ml de KCN "pro-anal" 1 M a été ajouté, qui ont été recyclés.

III-4-2 Résultats

III-4-2-1 Spectrométrie_X

(a) Irradiations à haut flux : les résultats des premières irradiations à haut flux (5.10^{12} n/cm².sec) montraient que, aussi bien pour la préconcentration des chlorocomplexes que pour celle des cyanocomplexes, des quantités non négligeables de mercure et de cuivre étaient présentes et que ces quantités variaient énormément (de 3,2 à 0,2 ng pour le mercure et de 5 à 0,6 µg pour le cuivre). Il n'était donc pas possible d'utiliser ces filtres tels quels.

Nous avons alors essayé de laver les filtres avant la préconcentration en les plongeant dans une solution de Li_2EDTA (0,1M LiOH, 0,02M EDTA) puis en les rinçant.

Comme précédemment, nous avons préparé les "blancs" qui ont ensuite été irradiés pendant 12h à un flux de $5 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$.

Les résultats des activations de ces filtres traités, présentés au Tableau III-9, montrent qu'il y a eu en moyenne une faible diminution de la quantité de ces éléments. Par contre, ils montrent qu'il y a eu une bonne homogénéisation de leur quantité. Dans ces conditions, un dosage est possible, mais la limite de sensibilité de la méthode est tributaire de ces quantités d'éléments déjà présents dans le filtre avant préconcentration ou amenés par les réactifs ajoutés.

Tableau III-9 Quantités d'éléments présents dans le "blanc" (filtres chargés de résine anionique)

Technique de préconcentration	Quantité d'éléments présents dans le "blanc"	Limite de sensibilité
Cl^-	Hg $0,6 \pm 0,1 \text{ ng}$	Hg 1 ng
	Zn $1,0 \pm 0,2 \text{ } \mu\text{g}$	Zn 5 μg
CN^-	Hg $0,7 \pm 0,2 \text{ ng}$	Hg 1,5 ng
	Cu $1,1 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{g}$	Cu 2 μg
	Zn $3,2 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{g}$	Zn 4 μg

(b) Irradiations à faible flux : les irradiations à faible flux, pour des temps d'activation de 20 à 30 mn, n'ont révélé l'apparition d'aucun photopic et le bruit de fond du spectre était très faible, quelle que soit la technique utilisée (chloro ou cyanocomplexes).

III-4-2-2 Spectrométrie gamma

En spectrométrie gamma, sur les "blancs" irradiés à haut flux pendant 12h, nous observons d'intenses photopics qui sont ceux, par ordre d'intensité décroissante, de ^{24}Na , ^{82}Br , ^{56}Mn et ^{42}K . Le fond Compton est cependant modéré et l'analyse reste possible.

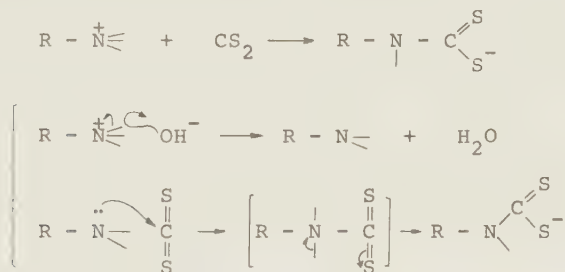
III-4-3 Conclusion

Nous pouvons donc conclure que ces techniques de préconcentration d'éléments traces et ultra-traces reposant sur l'adsorption des complexes chargés négativement (chloro et cyanocomplexes) sur filtres échangeurs anioniques (Reeve-Angel SB-2) peuvent être couplées à l'analyse par activation neutronique suivie de spectrométrie X et γ à haute résolution.

CHAPITRE IV

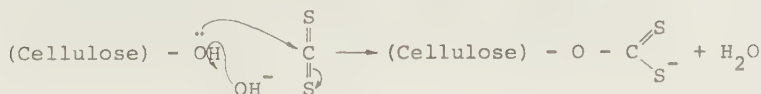
ETUDE DE FILTRES POSSEDANT DES GROUPEMENTS CHELATANTS

L'idée de départ était la transformation d'un groupement ammonium quaternaire en groupement dithiocarbamate selon le schéma réactionnel exposé ci-dessous :



La première étape comprend une déprotonation du groupement ammonium quaternaire. Le doublet alors libre de l'azote peut attaquer le carbone de la molécule de sulfure de carbone, pour former le dithiocarbamate.

Ayant à disposition des filtres échangeurs d'ions de type ammonium quaternaire, nous avons essayé de transformer ces groupements en groupements dithiocarbamate. Mais un problème se pose : le support dans lequel la résine est micro-pulvérisée est de la cellulose, or la cellulose réagit avec le sulfure de carbone en milieu basique pour former le xanthate de cellulose selon le schéma réactionnel suivant :



Il sera donc nécessaire d'étudier la part que peut jouer cette réaction parasite.

IV-1 METHODE DE SYNTHESE

Des disques de 23 mm de diamètre, de papier filtre chargé de résine échangeuse d'ions micropulvérisée de type ammonium quaternaire (Amberlite SB-2, Rohm & Haas Co.), sont immergés dans une solution formée par 25 ml de NaOH 0,25M, 25 ml d'isopropanol, 20 ml de sulfure de carbone et 100 ml d'eau déionisée. Le tout est laissé sous agitation pendant deux heures. Les filtres prennent une coloration orange. Ils sont alors sortis de la solution et rincés avec plusieurs portions d'une solution d'isopropanol dans l'eau dans les proportions 1:5.

Du fait de leur instabilité, ils sont gardés à l'abri de la lumière, dans l'eau déionisée et bidistillée.

IV-2 ETUDE DE LA PRECONCENTRATION SUR FILTRES POSSEDANT DES GROUPEMENTS CHELATANTS

IV-2-1 Résultats

IV-2-1-1 Etude préliminaire

La réaction de complexation du cuivre II par les dithiocarbamates et plus spécialement par le diéthyl-dithiocarbamate est très sensible et donne lieu à un complexe coloré de couleur brun foncé. Nous avons donc utilisé cette propriété pour contrôler la transformation du groupement ammonium quaternaire en dithiocarbamate. En trempant le filtre dans une solution de cuivre II, nous avons regardé si une coloration apparaissait.

Les filtres traités se sont colorés en brun-noir alors que les filtres non traités n'ont pas changé de couleur. Il y a donc eu une modification des groupements actifs du support. Les dithiocarbamates formant également avec d'autres métaux des complexes colorés, nous avons décidé de faire le même essai que précédemment mais avec d'autres ions métalliques tels que le Fe(II), le Zn(II), le Mn(II), le Co(II), le Ag(I), le Cd(II), le Ni(II), le Pb(II), le Mg(II), le Tl(I), le Bi(III), et l'U(VI).

Nous avons simultanément effectué les mêmes traitements sur, d'une part, des filtres non traités et, d'autre part, sur des filtres de cellulose traités au sulfure de carbone de la même manière que les filtres SB-2.

Les résultats de cette opération sont résumés dans le Tableau IV-1. Comme il était prévisible, les filtres non traités n'ont subi aucune modification de coloration. Quant aux filtres traités, ils se sont colorés de manière très sensible avec les différents ions métalliques. L'essai sur les filtres en cellulose traités montre qu'il n'apparaît que de rares et peu intenses colorations.

Cela nous permet de conclure, à la suite de cet essai, que :

- 1) il y a eu modification du filtre SB-2;
- 2) le phénomène de formation de xanthogénate de cellulose apparaît comme tout à fait négligeable et n'intervient pas ou très peu dans les colorations obtenues avec les filtres anioniques traités.

Tableau IV-1

Cations	Filtres SB-2 non traités	Filtres SB-2 traités CS ₂	Filtres cellulose traités CS ₂
Mn ²⁺	-	ocre (roux)	-
Fe ³⁺	-	brun-noir	-
Co ²⁺	-	brun-vert	-
Ni ²⁺	-	brun-vert	-
Cu ²⁺	-	brun	verdâtre
Zn ²⁺	-	blanc	-
Ag ⁺	-	noir	brun
Cd ²⁺	-	jaune	-
Hg ²⁺	-	beige clair	-
Tl ⁺	-	brun-rouge	-
Pb ²⁺	-	brun	-
Bi ³⁺	-	brun-noir	-
UO ₂ ²⁺	-	brun-rouge	jaune pâle

(- signifie qu'aucune coloration n'est apparue)

Afin de pouvoir conclure quant à la formation d'un groupement dithiocarbamate avec le sulfure de carbone, à partir d'un groupement ammonium quaternaire, nous avons comparé les colorations obtenues avec celles obtenues par G.G. GENDRE (67) pour des filtres ayant des groupements amino et mercapto immobilisés par silylation qui ont ensuite été traités en milieu basique par du sulfure de carbone pour former des groupements dithiocarbamates selon la méthode de LEIDEN (68).

Les résultats obtenus par G.G. GENDRE sont résumés dans le Tableau IV-2.

Nous avons dans un dernier temps comparé toutes ces colorations avec les colorations des diéthylldithiocarbamates, éthylxanthates, et sulfures des cations correspondants. Les colorations obtenues sont données dans le Tableau IV-3.

La corrélation entre les couleurs des filtres du Tableau IV-2 traités et les couleurs des filtres du Tableau IV-1 est bonne. Il est alors possible de dire que les structures des groupements actifs de ces filtres sont semblables.

La corrélation des couleurs des filtres traités, avec les couleurs des diéthylldithiocarbamates des métaux correspondants n'est que partielle.

A la suite de ces essais préliminaires, les conclusions sont les suivantes :

Tableau IV-2 Coloration des filtres utilisés par G.G. GENDRE

Cations	(a) Al89/CS ₂	(b) Al100/CS ₂	(c) Al120/CS ₂
Fe ³⁺	brun foncé	-	noir
Co ²⁺	noir verdâtre	brun verdâtre clair	noir
Ni ²⁺	noir	brun clair	brun-vert
Cu ²⁺	brun foncé	brun-rouge clair	noir
Ag ⁺	orange	brun	brun-rouge
Hg ²⁺	- -	beige	jaune
Tl ⁺	orange intense	beige	jaune
Pb ²⁺	orange	jaune-beige	jaune
Bi ³⁺	beige	rose-beige	brun-jaune
UO ₂ ²⁺	brun-vert clair	beige clair	brun-jaune

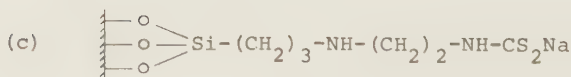
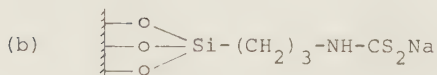
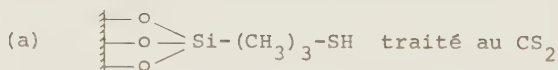


Tableau IV-3

Cations	diethyl-dithio-carbamate	ethyl-xanthate	sulfure
Mn ²⁺	brun-violet foncé	-	gris-rose-vert
Fe ³⁺	noir	brun	noir
Co ²⁺	verdâtre	blanc-verdâtre	noir
Ni ²⁺	verdâtre	jaune d'or	noir
Cu ²⁺	brun-noir	jaune	noir
Zn ²⁺	blanc	-	blanc
Ag ⁺	blanc-jaune	jaune	noir
Cd ²⁺	blanc	-	jaune-orange
Hg ²⁺	blanc-jaune (très pâle)	blanc	noir
Tl ⁺	blanc	blanc	bleu-noir
Pb ²⁺	blanc	blanc	noir
Bi ³⁺	jaune	jaune citron	brun-noir
UO ₂ ²⁺	rouge-brun	jaune	brun-noir

- 1) le traitement a modifié le support,
- 2) la formation du xanthogénate de cellulose n'est que secondaire,
- 3) les groupements actifs sont dus à la modification des groupements ammonium quaternaire.

IV-2-1-2 Etude et optimisation des paramètres de préconcentration

(a) Influence du pH sur le rendement de préconcentration :

Les rendements obtenus pour les différents métaux (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) en fonction du pH sont résumés sur la Figure IV-1 a), b) et c) respectivement pour les milieux suivants :

- eau déionisée,
- eau douce naturelle (eau de l'Arve)
- eau de mer (Méditerranée, à Menton)

(ces rendements correspondent à des solutions de 50 ml et à un temps de recyclage de 30 mn avec un débit d'environ 25 ml/mn).

Nous constatons qu'en milieu acide, comme nous l'attendions, nous avons une compétition entre le métal et le proton. La forme des courbes laisse supposer que parmi les métaux étudiés, le mercure forme le chélate le plus stable. La séquence d'affinité serait :



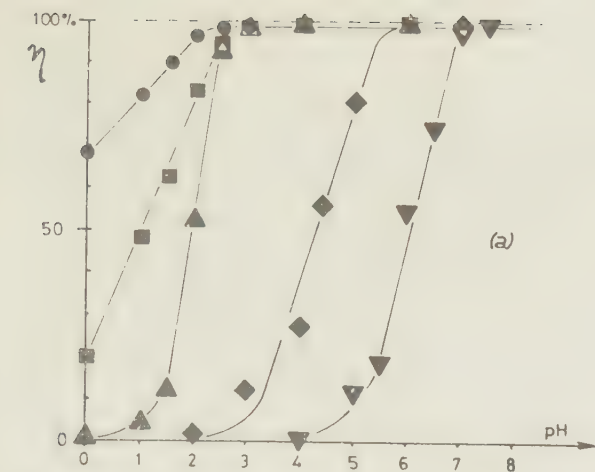
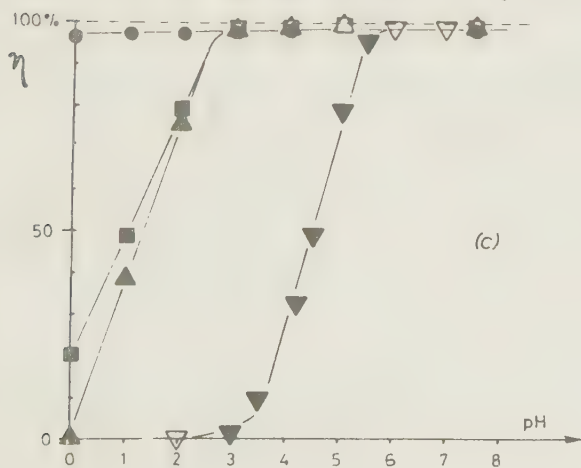
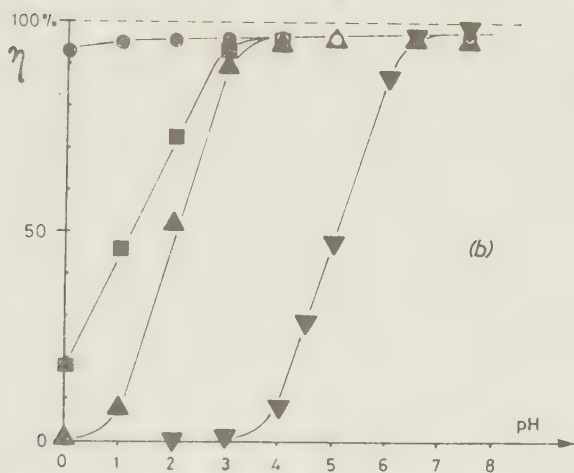


Figure IV-1
Influence du pH sur
le rendement de pré-
concentration
(a) eau déionisée et
bidistillée
(b) eau douce nat-
urelle
(c) eau de mer



Ce phénomène de "précipitation" sur filtre s'apparente en fait à l'extraction. C'est pourquoi nous avons comparé nos résultats avec les constantes d'extraction et de stabilité des mêmes métaux dans le tétrachlorure de carbone et le chloroforme obtenues respectivement par STARY et collaborateurs (69) et E. STILL (70) qui sont présentées dans le Tableau IV-4. Nous constatons que la séquence d'affinité que nous avons donnée plus haut correspond à la séquence des constantes trouvée par STARY et STILL. Cela nous donne encore un argument de plus quant à la formation du groupement dithiocarbamate.

Tableau IV-4 Constantes d'extraction et de stabilité des complexes de l'acide diéthylthiocarbamique

Métal	log K	log β_{N,CCl_4}	log $\beta_{N,CHCl_3}$
Ag ⁺	11,9 ± 0,13	18,1	19,3
Bi ³⁺	16,79 ± 0,13	35,42	
Cd ²⁺	5,41 ± 0,06	17,83	17,8
Co ²⁺	2,33 ± 0,06	14,75	
Cu ²⁺	13,70 ± 0,11	20,12	26,7
Hg ²⁺	31,94 ± 0,11	44,36	
In ³⁺	10,34 ± 0,16	28,97	
Ni ²⁺	11,58 ± 0,16	24,00	
Pb ²⁺	7,77 ± 0,08	20,19	20,2
Zn ²⁺	2,96 ± 0,03	15,38	16,3

K : constante d'extraction

$$K = \frac{|MA_N|_{org} |H^+|^N}{|M^{N+}| |HA|^N_{org}}$$

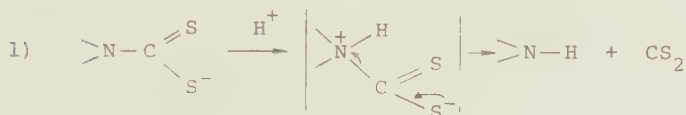
$|M^{N+}|$ concentration en cation métallique en phase aqueuse
 $|HA|_{org}$ concentration en acide diéthylthiocarbamique en phase organique

β : constante de stabilité des deux phases

$$\beta_{N,org} = \frac{|MA_N|_{org}}{|M^{N+}| |A^-|^N}$$

$|MA_N|_{org}$ concentration ou complexe dans la phase organique

De plus, pour des pH bas, un troisième phénomène vient se superposer à celui de la compétition métal/proton, c'est la décomposition des groupements actifs selon le modèle suivant :

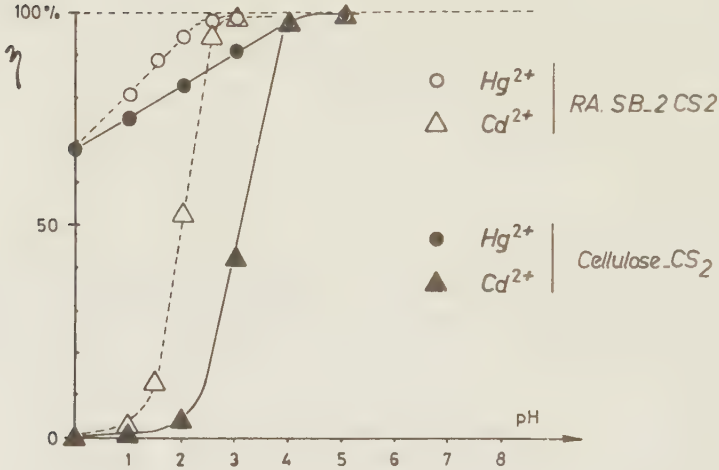


2) dégagement de H_2S

Toutefois, on peut voir que dans les conditions choisies, c'est-à-dire, pour un temps de préconcentration de l'ordre de trente minutes, la décomposition n'intervient pas ou très peu même pour des pH relativement bas.

Une étude comparative du rendement de préconcentration en fonction du pH a été entreprise sur des filtres de cellulose traités au sulfure de carbone. Cette étude a porté sur la préconcentration de mercure et de cadmium. Elle montre (cf Figure IV-2) que la cellulose traitée a un domaine optimum de pH pour le rendement de préconcentration beaucoup plus limité dans les pH bas. Il est alors possible de dire que les filtres SB-2 traités et cellulose traités ont des groupements actifs différents. Par conséquent, les groupements actifs, pour les filtres SB-2 traités au CS_2 , sont bien ceux provoqués par une modification de l'ammonium quaternaire.

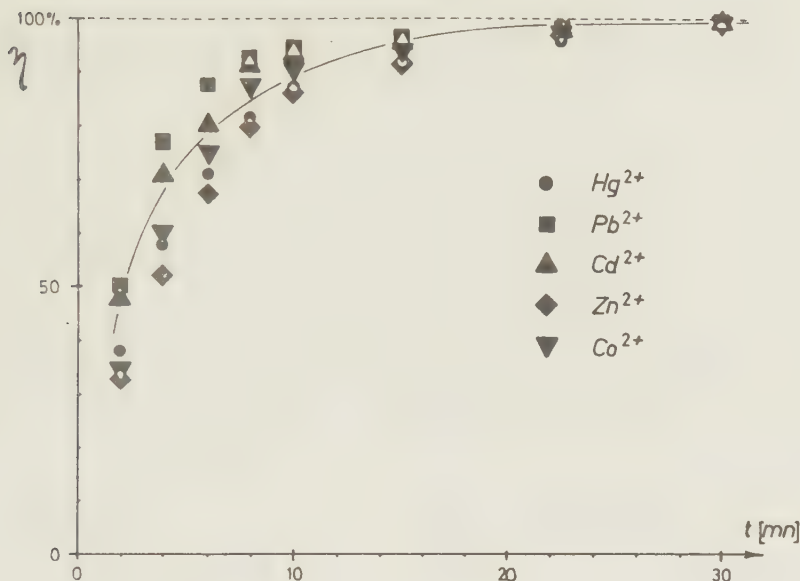
Figure IV-2 Etude comparative du rendement de préconcentration des filtres anioniques SB-2 traités et des filtres en cellulose traités, en fonction du pH



(b) Influence de la nature de l'élément à préconcentrer et de sa concentration sur la cinétique de préconcentration

Sur la Figure IV-3 sont présentés les rendements de préconcentration en fonction du temps de recyclage pour divers éléments tels que Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} obtenus pour des solutions de pH égal à 7. Ce pH s'est révélé être optimum pour préconcentrer un maximum d'éléments.

Figure IV-3 Cinétique de préconcentration des filtres chélatants pour divers éléments



Au vu de ces résultats, nous pouvons dire qu'il n'y a pas de différence significative entre les cinétiques de préconcentration de ces éléments, et même que la vitesse de préconcentration est indépendante de l'élément.

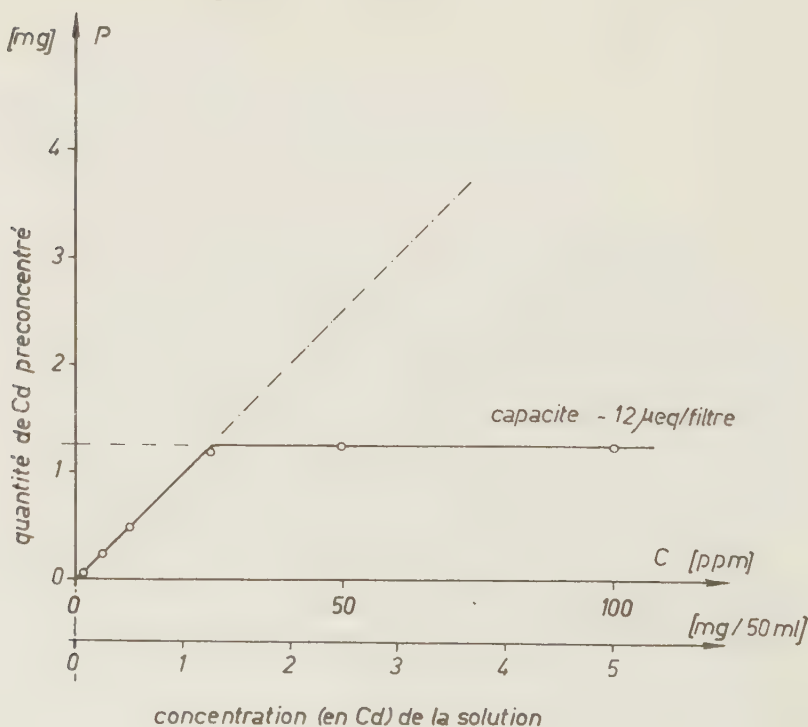
Nous avons encore montré que cette vitesse de préconcentration est, pour un élément donné, indépendante de sa concentration. Nous l'avons fait dans le cas du cadmium(II) pour des concentrations allant de 0,01 ppb à 10 ppm (comme précédemment, le pH des solutions était 7).

(c) Capacité d'échange des filtres

Nous l'avons déterminée pour le cadmium seulement, pour des solutions de pH 5. C'est ce qui est montré à la Figure IV-4. La capacité trouvée est de $12 \mu\text{eq}/\text{filtre}$ (la capacité des filtres anioniques est de $30 \mu\text{eq}/\text{filtre}$).

Encore une fois, pour bien mettre en évidence que la formation du xanthogénate de cellulose n'est que secondaire, nous avons aussi déterminé la capacité d'échange d'un filtre cellulose traité. Sa capacité maximum en cadmium n'est que de $0,3 \mu\text{eq}/\text{filtre}$.

Figure IV-4 Capacité d'échange des filtres chélatants
(pour le cadmium)



(d) Influence du volume de l'échantillon sur le rendement de préconcentration

Cette étude a été entreprise dans le cas du mercure seulement pour des solutions de 50, 100, 250, 500 et 1000 ml ayant un pH de 7.

Les résultats obtenus, qui sont résumés dans le Tableau IV-5, nous montrent que le rendement diminue légèrement avec l'augmentation du volume de la solution. Cela peut s'expliquer par une légère décomposition des groupements dithiocarbamate provoquée par la légère acidité du milieu. Plus le temps de contact est grand, donc plus le volume de l'échantillon est grand, plus la décomposition est grande et par voie de conséquence plus le rendement diminue.

Tableau IV-5

Influence du volume
sur le rendement de
préconcentration

Volume	Rendement
50 ml	98 %
100 ml	99 %
250 ml	97 %
500 ml	95 %
1000 ml	90 %

(e) Etude de la décontamination en sodium

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont donnés dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 Taux de décontamination en sodium

Milieu	A_i sol	A_{filtre}	τ_D
Arve	22.676	211	9 o/oo
	22.331	195	
Mer	22.397	161	6,5 o/oo
	22.792	143	

IV-3 ETUDE DE L'APPLICATION DE LA PRECONCENTRATION
SUR FILTRES CHELATANTS A L'ANALYSE PAR ACTI-
VATION NEUTRONIQUE

Pour ce type de filtres, seule la spectrométrie X a été utilisée en tant que moyen de comptage.

Nous avons procédé en pratique de la manière suivante : des échantillons d'un litre d'eau déionisée et bidistillée ont été recyclés sur les filtres. Ces filtres ainsi obtenus ont été irradiés, pour la moitié d'entre eux pendant 30 mn à un flux de $10^9 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$, et pour l'autre moitié pendant 12h à $5.10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$.

Les quantités de métal présent dans le "blanc" et les limites de sensibilité pour l'analyse de ces mêmes éléments sont résumés dans le Tableau IV-7.

Ces résultats nous montrent que ce type de support de préconcentration est directement applicable à l'analyse.

Tableau IV-7 Résultats des irradiations des "blancs"
(filtres chargés de résine anionique
traités au sulfure de C)

Irradiation		Quantité d'éléments dans le "blanc"	Limite de sensibilité
Flux	Temps irr.		
10^9	30 mn	-	-
5.10^{12}	12 h	Hg $0,6 \pm 0,1 \text{ ng}$	Hg 1 ng
		Cu $1,6 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{g}$	Cu 3 μg
		Zn $1,8 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{g}$	Zn 4 μg

T R O I S I E M E P A R T I E

EXEMPLES D'APPLICATIONS DES METHODES DE PRECONCENTRATION SUIVIE D'ACTIVATION NEUTRONIQUE ET SPECTROMETRIE X ET γ A HAUTE RESOLUTION

CHAPITRE I

ANALYSE D'ECHANTILLONS D'EAU DU LAC LEMAN

(Etude comparative des quatre méthodes
de préconcentrations développées)

I-1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

I-1-1 Appareillage et réactifs

La préconcentration sur filtres a été effectuée
au moyen de l'appareillage décrit dans la deuxième partie
au Chapitre I. Les filtres utilisés sont :

- les filtres du type cellulose phosphate,
- les filtres chargés de résine anionique, et
- les filtres chélatants.

Ces trois catégories de filtres ont été étudiées en détail
dans la deuxième partie, aux Chapitres II, III et IV res-
pectivement.

Les réactifs sont tous des produits MERCK, les acides (HNO_3 et HCl) sont de qualité "suprapur", le cyanure de potassium de qualité "pro analysi" ainsi que tous les sels d'éléments utilisés comme standards.

La filtration des échantillons d'eau à analyser a été faite sur des filtres MILLIPORE HA WP 04700 ($0,45 \mu$) afin d'éliminer les suspensions.

I-1-2 Irradiations

Les irradiations des filtres ont été effectuées dans le réacteur "Diorit" de l'Institut Fédéral de Recherche en Matière de Réacteur (E I R) à Würenlingen. Dans ce réacteur, nous disposons d'un flux maximum de $2.10^{13} \text{ n/cm}^2.\text{sec}$. Nous avons aussi utilisé le réacteur de l'Université, AGN-201, pour les irradiations à faible flux ($10^9 \text{ n/cm}^2.\text{sec}$).

I-1-3 Comptage

Les comptages ont été effectués sur les chaînes de spectrométrie X et γ déjà décrites.

I-1-4 Procédure

Pour chacune des quatre méthodes de préconcentration, huit litres d'eau du lac Léman à Genève ont été prélevés. Les échantillons ont alors été filtrés sur Millipore, puis les réactifs ont été ajoutés comme cela est précisé au Tableau I-1.

A quatre des huit échantillons, des quantités connues des éléments à doser sont ajoutées en tant que standard. Les solutions sont recyclées sur des filtres pendant 7h. Puis les filtres, après séchage, sont scellés dans de petits sachets de polyéthylène.

Les irradiations sont effectuées à Würenlingen à un flux de neutrons thermiques de 5.10^{12} n/cm².sec pendant 12h. Les irradiations à faible flux (10^9 n/cm².sec) sont faites dans le réacteur AGN-201 de notre Université. Une fois l'irradiation terminée, les filtres sont transférés dans de nouveaux sachets de polyéthylène. Les échantillons sont comptés après un temps de décroissance variant de 24h à 4 jours pour les irradiations à haut flux. Pour les autres irradiations, le temps de décroissance peut varier de 2 à 40 min. Le temps de comptage habituel est de 500 sec.

Tableau I-1 Conditions de préconcentration

Type de filtre	Réactifs	Quantité	Temps de recyclage
P-81 cellulose phosphate	HNO ₃ 10M	5 ml	7 h.
SB-2 ammonium quaternaire	HCl 10M	10 ml	7 h.
	KCN 1M	1 ml	7 h.
SB-2CS2 dithiocarbamate	-	-	7 h.

Les radioisotopes et leur principal photopic utilisés pour l'analyse quantitative sont donnés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 Caractéristiques des radioisotopes utilisés pour l'analyse quantitative (71, 72).

Elément	Radioisotope	Période	Energie des photopics [keV]
Ni	^{65}Ni	2,56 h	1115-1482
Cu	^{64}Cu	12,8 h	7,4 (Ni-K α)
Zn	$^{69\text{m}}\text{Zn}$	13,8 h	439
Cd	$^{115\text{m}}\text{In}$	43 j	336
Sb	^{122}Sb	2,75 j	564
W	^{187}W	23,9 j	61,1 (Re-K α_1) - 686
Au	^{198}Au	2,69 j	412
Hg	^{197}Hg	65 h	70,8 (Au-K α_1) - 77
	^{203}Hg	46,9 j	279
La	^{140}La	40,2 j	1595
Ce	^{143}Ce	33 h	36,0 (Pr-K α_1)
Eu	$^{152\text{m}}\text{Eu}$	9,3 h	40,1 (Sm-K α_1) - 842
Gd	^{159}Gd	18 h	364
Tb	^{160}Tb	72 j	46,0 (Dy-K α_1)
U	^{239}U	23,5 mn	74,8
	^{239}Np	2,35 j	103,5 (Pu-K α_1) - 106,1

I-2 RESULTATS

Les résultats obtenus au moyen des quatre techniques mises au point dans ce travail sont présentés dans le Tableau I-3. Des spectres caractéristiques obtenus au cours de cette étude sont présentés aux Figures I-1, I-2 et I-3.

I-3 DISCUSSION

I-3-1 Dosage de l'uranium

(a) Par préconcentration sur filtres cellulose phosphate

Les filtres cellulose phosphate sont très sélectifs pour l'uranium et les terres rares. A faible flux ($10^9 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) et pour des temps d'irradiation de l'ordre de 30 min, seul le photopic de 74,6 keV de l'uranium 239 ($^{238}\text{U}(n, \gamma) \text{U}_{T=23,5 \text{ mn}}^{239}$) apparaît. Nous n'avons aucune interférence spectrale et le bruit de fond est pratiquement nul. C'est donc une méthode sélective et sensible. La limite de sensibilité (pour un flux de $10^9 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ et un temps d'irradiation de 30 min) est de 0,05 μg , donc pour un échantillon d'un litre cela correspond à une teneur en uranium de 0,05 ppb. De plus, du fait de la très grande sélectivité de la technique, un scintillateur cristallin de type NaI(Tl) pourrait être employé pour le comptage. La sensibilité plus grande que le calcul ne nous le laissait espérer, peut provenir du fait que le flux de neutrons de ce réacteur contient encore une partie non négligeable de neutrons de haute énergie. L'uranium a une intégrale de résonance élevée pour les neutrons rapides comme le montre la Figure I-4.

Tableau I-3 Résultats obtenus lors de l'étude comparative des différentes techniques développées. Analyse d'échantillons d'eau du Lac Léman prélevés à Genève (les quantités d'élément sont exprimées en $\mu\text{g/l}$)

Eléments	P-81 Filtres en cellulose phosphate	SB-2 filtres chargés de résine anionique		Filtres chélatants dithiocarbamate
		Cl^-	CN^-	
Ni	-	-	(*) (c)	-
Cu	-	-	13 ± 2 (b)	13 ± 2 (b)
Zn	-	12 ± 1 (b)	13 ± 1 (b)	14 ± 1 (b)
Sb	-	(*) (c)	(*) (c)	-
W	-	(*) (b)	(*) (b)	(*) (b)
Au	-	(*) (c)	-	-
Hg	-	$0,007 \pm 0,001$ (b)	$0,004 \pm 0,001$ (b)	$0,0061 \pm 0,0006$ (b)
La	$0,07 \pm 0,01$ (c)	-	-	-
Ce	(*) (b)	-	-	-
Eu	$0,014 \pm 0,002$ (b)	-	-	-
Dy	(*) (b)	-	-	-
Gd	(*) (c)	-	-	-
Tb	(*) (b)	-	-	-
U	$1,6 \pm 0,2$ (a,b)	$1,7 \pm 0,2$ (a,b)	$1,6 \pm 0,2$ (a,b)	(*) (a,b)

(*) Elément dont l'analyse est possible

(a) Irradiation à faible flux et spectrométrie X

(b) Irradiation à haut flux et spectrométrie X

(c) Irradiation à haut flux et spectrométrie γ

Figure I-1 Spectre γ d'un échantillon d'eau de lac Léman
préconcentré sur filtre en cellulose phosphate
(P-81)

(a) échantillon

(b) "blanc"

Conditions de préconcentration : - pH 1 (HNO_3)
- t_p 6h.40mn (25ml/mn)

Conditions d'irradiation : - ϕ $5.10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$
- t_{irr} 12h
- t_d 48h

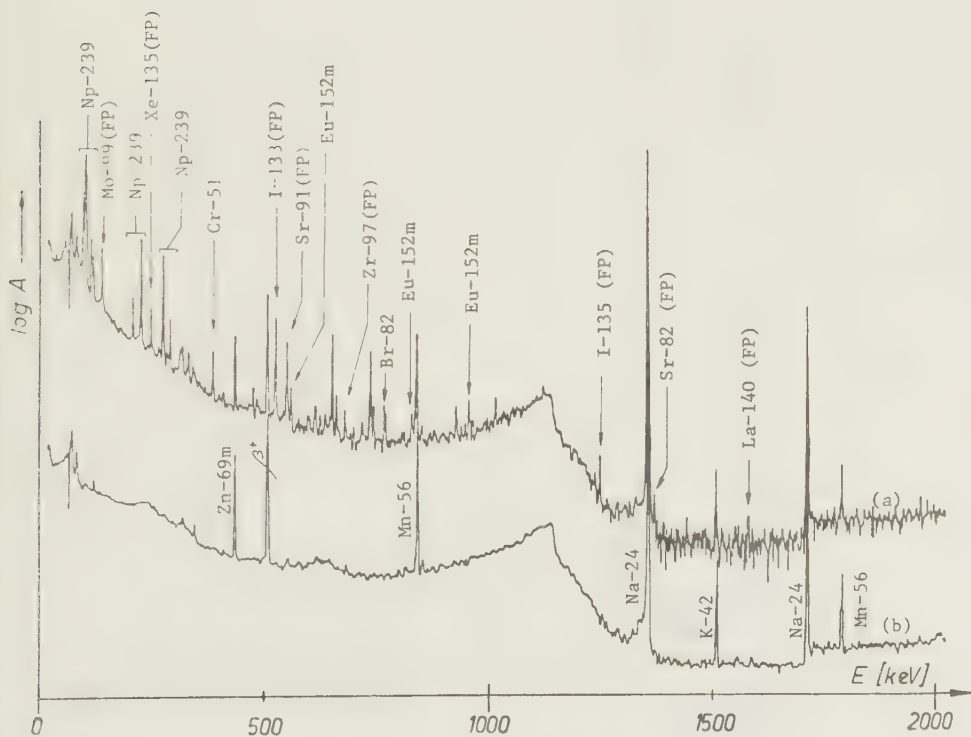


Figure I-2 Spectre X d'un échantillon d'eau du lac Léman
préconcentré sur filtres en cellulose phosphate
(P-81)

(a) échantillon

(b) "blanc"

Conditions de préconcentration : identiques à I-1

Conditions d'irradiation : identiques à I-1



Figure I-3 Spectre X d'un échantillon d'eau du lac Léman
préconcentré sur filtres anioniques (SB-2)
(agent complexant CN^-)

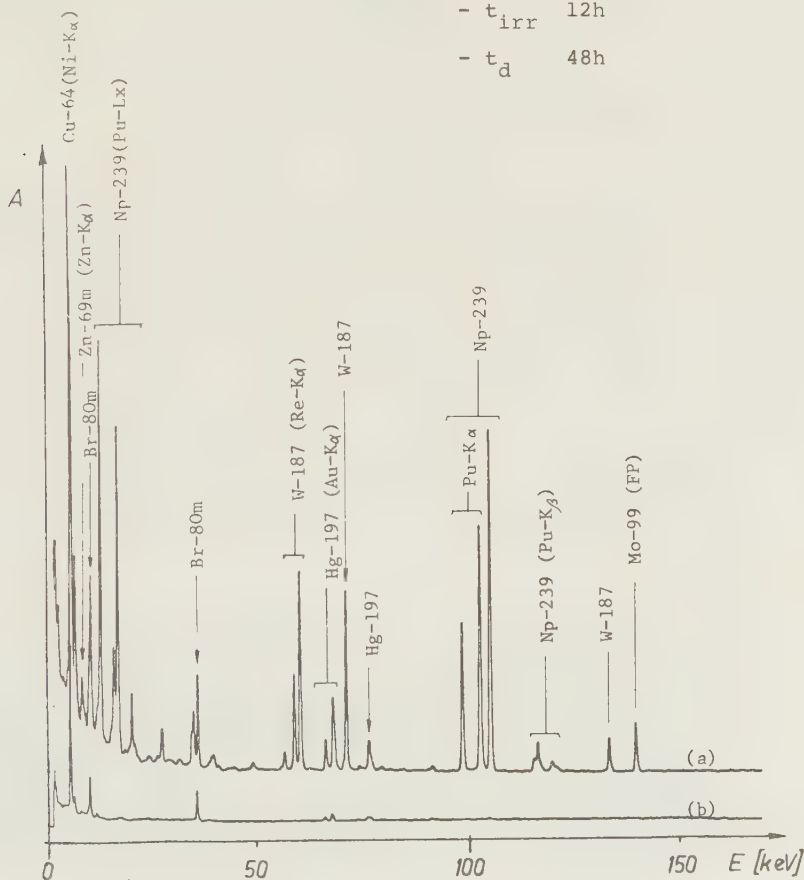
Conditions de préconcentration : - $\text{KCN } 10^{-4} \text{ M}$

- t_p 6h.40mn

Conditions d'irradiation : - ϕ $5.10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$

- t_{irr} 12h

- t_d 48h



Si l'irradiation se fait au moyen d'un flux plus élevé (de l'ordre de 5.10^{12} à 10^{13} n/cm².sec), la sensibilité est optimum pour un temps d'irradiation de 30 mn. Mais le gain de sensibilité par rapport à une irradiation à faible flux est très petit (0,01 µg contre 0,05 µg). Ceci s'explique pour les deux raisons suivantes :

- 1) ne pouvant plus travailler sur des courtes périodes, l'analyse ne se fera donc plus sur le pic de 74,6keV de ^{239}U , mais sur les pics du ^{239}Np

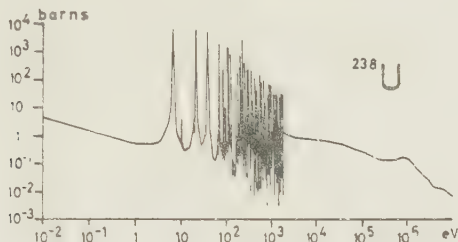
$$\left(^{238}\text{U}(n,\gamma) ^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np} \right)$$

$T=23,5\text{mn}$
 $T=2,35\text{j}$
- 2) avec un plus haut flux, l'activation du phosphore ne devient plus négligeable et l'émission β du ^{32}P interfère sur la détection du rayonnement de basse énergie. Comme nous l'avons vu dans la première partie, le bruit de fond devient élevé et l'efficacité de comptage diminue.

Pour un temps d'irradiation de 12h, la sensibilité de la méthode tombe à 0,1 µg pour l'uranium mais c'est à ce moment que le dosage des terres rares peut se faire (Eu, Dy, La, Ce, Tb).

La sensibilité de la méthode pourrait être très sensiblement améliorée si, d'une part, nous n'utilisons que des neutrons rapides (activation épithermique) pour l'irradiation. Ceci aurait pour conséquence de diminuer l'activation du phosphore et d'augmenter celle de l'uranium, la section efficace de capture neutronique de ce dernier présentant des résonances pour des neutrons rapides comme le montre la Figure I-4.

Figure I-4 Courbe de section efficace en fonction de l'énergie des neutrons (d'après J. BUSSAC (73))



(b) Par préconcentration sur filtres chargés de résine anionique

Nous avons constaté, lors de l'étude des filtres anioniques que, la préconcentration se faisant en présence de chlorures ou de cyanures, l'uranium était préconcentré quantitativement sur ce type de support. Or, il existe en solution aqueuse de nombreux complexes des ions 5f, dont la stabilité dépend beaucoup de l'état d'oxydation du métal. En général, l'ordre de stabilité est :



Les liaisons entre les ions 5f et ligands sont surtout ioniques et l'on admet actuellement (74) que ce sont les coordinats du type base dure qui donnent les complexes les plus stables. Ainsi, pour la série des halogènes, on a un ordre de stabilité inverse de l'ordre de polarisabilité :



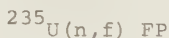
Seuls les fluorures donnent des complexes relativement stables. Nous pouvons donc affirmer que l'uranyl n'est pas préconcentré sous forme de chlorocomplexes chargés négativement. D'autre part, contrairement aux complexes des éléments de transition d tels que FeCN_6^{4-} qui sont très stables et existent dans une large gamme de pH, les complexes cyanurés des ions UO_2^{2+} ne sont obtenus que dans des solutions concentrées en ions CN^- et diluées en ions OH^- (75), c'est-à-dire dans des solutions dont le pH est proche de 9,2 pH tampon HCN/CN^- . L'uranyl n'est donc pas préconcentré sous forme de cyanocomplexes chargés négativement.

Des essais de préconcentration sur filtres anioniques avec des échantillons d'eau du Rhône, de l'Arve et du lac Léman, auxquels aucune adjonction de cyanure ou d'acide chlorhydrique n'a été faite, ont montré que l'uranium était préconcentré quantitativement. C'était donc bien la preuve que l'uranium, étant dans les eaux naturelles à l'état d'oxydation IV (UO_2^{2+}), se trouve sous forme de complexe très stable chargé négativement, vraisemblablement de carbonatocomplexe d'uranyl ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$).

Cette technique peut donc être utilisée pour la détermination de l'uranium dissout et présente certains avantages sur la préconcentration sur cellulose phosphate qui sont :

- un bruit de fond plus faible donc une plus grande sensibilité,
- la possibilité de détermination simultanée d'éléments d'importance biologique tels que le mercure, le cuivre et le zinc.

Remarque : L'uranium naturel irradié dans un flux de neutrons thermiques donne, après activation, un spectre particulièrement dense et complexe dont nous avons reporté les principaux photopics dans le Tableau I-4. Nous avons d'une part les nombreuses transitions du Np-239 et d'autre part les photopics des produits de fission.



Il peut être intéressant de se débarrasser de l'uranium qui, s'il est présent en quantité importante, peut devenir gênant. C'est dans cet esprit que nous avons essayé, dans le cas de la préconcentration des chlorocomplexes, de superposer un filtre cellulose phosphate et un filtre anionique afin que le premier fixe sélectivement l'uranyl.

Les conditions expérimentales furent les suivantes :

- pH 1 (HCl)
- recyclage pendant 6h 40mn à un débit de 25 ml/mn
- échantillons : eau du lac Léman prélevée à Genève (un litre).

Les résultats de l'activation des filtres après préconcentration nous montrent que l'uranium est totalement retenu sur le filtre en cellulose phosphate. Aucune trace d'uranium n'est mise en évidence sur le filtre anionique, aussi bien sur le spectre de basse énergie que sur le spectre γ comme le montrent les Figures I-5 et I-6 respectivement.

Tableau I-4 Principaux photopics obtenus en spectrométrie X et γ après activation de l'uranium naturel par des neutrons thermiques (71, 72)

Energie keV	Type de radiation	Radioisotope	Période	Formation
14.2	Pu-L α	Np-239	2.35 j	(n, γ)
17.2	Pu-L β_2	Np-239	2.35 j	(n, γ)
18.3	Pu-L β_1	Np-239	2.35 j	(n, γ)
21.4	Pu-L γ_1	Np-239	2.35 j	(n, γ)
99.5	Pu-K α_2	Np-239	2.35 j	(n, γ)
103.6	Pu-K α_1	Np-239	2.35 j	(n, γ)
106.1	γ	Np-239	2.35 j	(n, γ)
140	γ	Mo-99 Tc-99m	2.75 j 6.05 h	F.P. d. Mo-99
210	γ	Np-239	2.35 j	(n, γ)
228	γ	Np-239	2.35 j	(n, γ)
250	γ	Xe-135	9.13 h	F.P.
278	γ	Np-239	2.35 j	(n, γ)
293	γ	Ce-143	1.37 j	F.P.
316	γ	Np-239	2.35 j	(n, γ)
334	γ	Np-239	2.35 j	(n, γ)
530	γ	I-133	21 h	F.P.
556	γ	Sr-91 Y-91m	9.67 h 50.3 m	F.P. d. Sr-91
658	γ	Zr-97 Nb-97	17 h 1.2 h	F.P. d. Zr-97
668	γ	Te-132 I-132	77.7 h 2.3 h	F.P. d. Te-132
743	γ	Zr-97 Nb-97m	17 h 1.0 m	F.P. d. Zr-97
773	γ	Te-132 I-132	77.7 h 2.3 h	F.P. d. Te-132

Figure I-5 Spectre X d'un filtre anionique SB-2
(échantillon d'eau du lac Léman préconcentré
sur un empilement de filtres constitué par un
filtre en cellulose phosphate et un filtre
anionique)

Conditions de préconcentration : - pH1 (HCl)
- t_p 6h 40mn (25ml/mn)

Conditions d'irradiation : - ϕ $10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$
- t_{irr} 12h
- t_d 24h

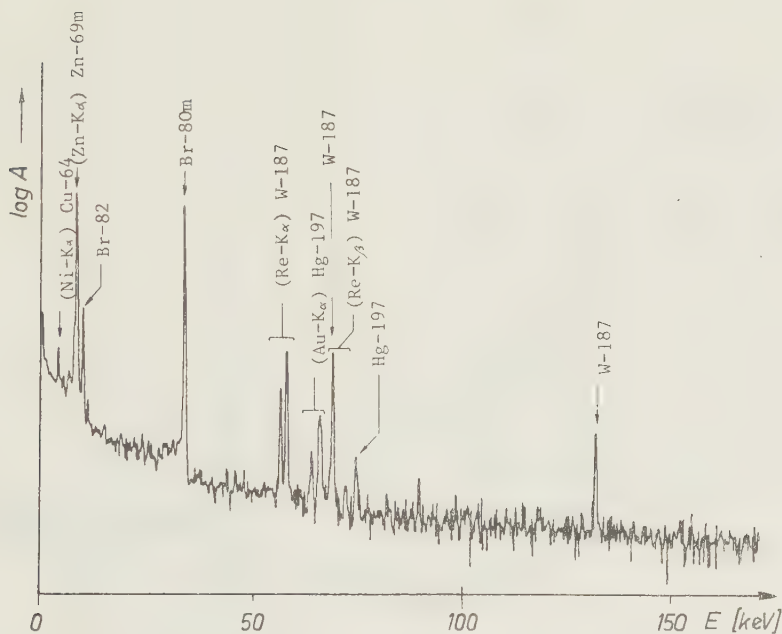


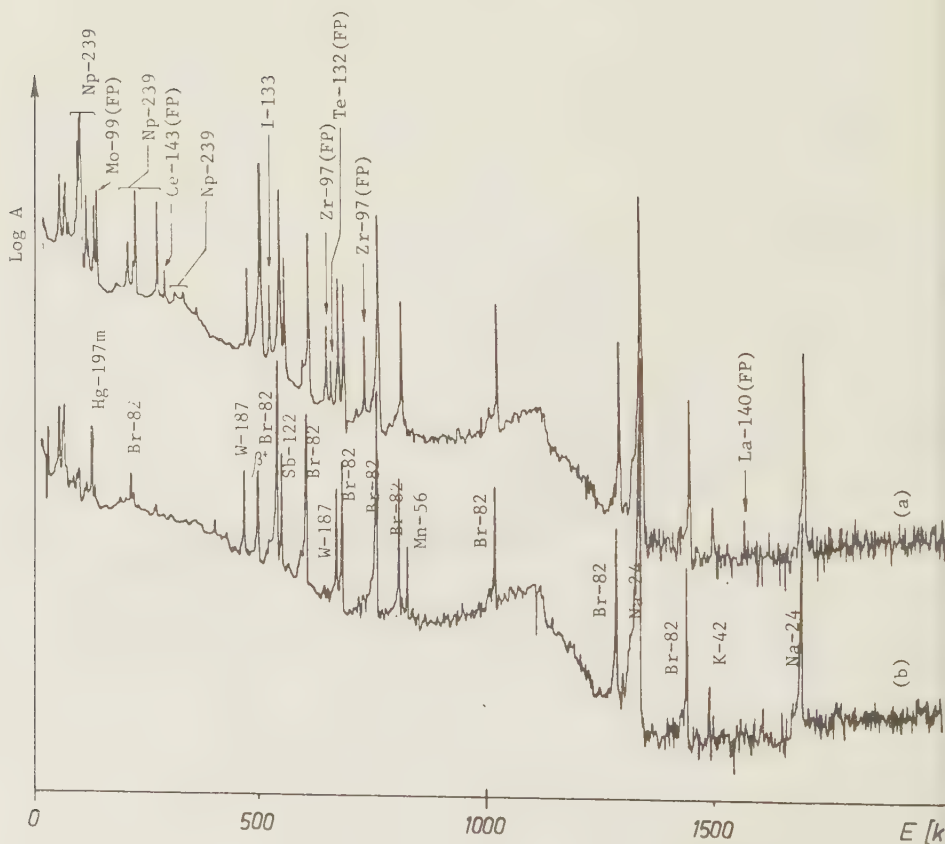
Figure I-6 Spectres γ d'échantillons d'eau du lac Léman
préconcentrés sur filtres anioniques
(milieu HCl pH1)

- (a) la préconcentration a été effectuée sur filtre
anionique seul
- (b) la préconcentration a été effectuée sur un
empilement SB-2 - P-81

Conditions d'irradiation : - $\phi 5.10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$

- t_{irr} 12h

- t_d 24h



(c) Par préconcentration sur filtres chélatants

Les filtres avec groupements dithiocarbamate permettent eux aussi l'analyse de l'uranium. L'uranyl peut être fixé sur le support par échange d'ions sur les groupements ammonium quaternaire non convertis en dithiocarbamate, comme pour les filtres anioniques, ou encore par chélation sur les groupes dithiocarbamate. Cette dernière technique présente les mêmes avantages que les filtres anioniques.

I-3-2 Dosage du mercure

Les résultats nous montrent qu'il y a d'assez grandes fluctuations dans les valeurs obtenues. Ces fluctuations peuvent s'expliquer par le fait que pour chacune des techniques utilisées, les prélèvements n'ont pas été effectués le même jour. En effet, nous pouvons supposer que la teneur en mercure peut varier assez sensiblement en fonction des courants et de l'activité biologique du milieu, donc en fonction du temps.

Il est aussi important de noter que le mercure préconcentré, et par conséquent qui est dosé, est le mercure libre ou plus exactement le mercure "labile". Par l'expression mercure "labile", nous entendons le mercure libre plus le mercure provenant de la décomposition des organo-mercuriels instables dans le milieu de préconcentration. Ceci peut expliquer les différences obtenues entre les résultats des trois méthodes utilisées.

Cependant, l'ordre de grandeur des valeurs trouvées est en parfait accord avec les valeurs obtenues (pour le mercure "labile") par S. DOGAN et J.P. BLANC (76a80) utilisant respectivement l'absorption atomique sans flamme et l'analyse par activation neutronique.

Il serait cependant possible de déterminer le mercure total en détruisant les organomercuriels avant préconcentration. Pour la destruction des organomercuriels, D. BECKNELL et collaborateurs (63) proposent, dans le cas de la préconcentration des chlorocomplexes, de faire barboter un courant de chlore. D'autres méthodes, telles que le barbotage d'ozone prescrit par L. LOPEZ et collaborateurs (81) ou encore la photooxydation que préconisent W.B. FITZGERALD et collaborateurs et C. CORVI (82, 83) pourraient facilement être couplées aux méthodes de préconcentration que nous proposons.

I-3-3 Dosage des autres éléments

Parmi les autres éléments que nous avons tenté de doser, nous trouvons le zinc et le cuivre. Les valeurs obtenues pour ces deux métaux sont très reproductibles et en parfait accord avec celles obtenues par J.P. BLANC (79,80).

Des éléments tels que le tungstène, l'antimoine et l'or sont présents et la préconcentration de ces éléments est reproductible. Leur dosage serait aussi possible.

Le tungstène est préconcentré sur les filtres anioniques et sur les filtres chélatants. Nous avons pu mettre en évidence qu'il était préconcentré sur les filtres anioniques même en l'absence de complexant (Cl^- ou CN^-). C'est donc l'anion tungstate qui est préconcentré.

L'antimoine n'est préconcentré que sur les filtres anioniques aussi bien en milieu HCl qu'en milieu CN^- .

Quant à l'or, il n'est préconcentré sur les filtres anioniques qu'en milieu HCl .

CHAPITRE II

DETERMINATION DE TRACES D'URANIUM ET DE TERRES RARES PAR PRECONCENTRATION SUR FILTRE CELLULOSE PHOSPHATE

II-1 DOSAGES D'URANIUM DANS DES ECHANTILLONS D'EAU DOUCE NATURELLE

Les prévisions concernant les réserves en carburants fossiles puis, dernièrement encore, la crise du pétrole ont montré la nécessité d'utilisation de nouvelles sources d'énergie, d'où l'essor de l'énergie nucléaire.

Par voie de conséquence, l'uranium est très recherché. Cette recherche d'uranium a nécessité et nécessite encore la mise au point de techniques analytiques extrêmement sensibles (84) permettant une analyse rapide d'un grand nombre d'échantillons. C'est dans ce but que nous nous sommes attachés à développer une méthode de dosage de l'uranium dans les eaux naturelles, technique reposant sur la préconcentration (*) suivie d'activation neutronique couplée à la spectrométrie X.

En effet, l'activation neutronique et la spectrométrie X sont des outils convenant particulièrement à l'analyse de traces d'uranium comme l'ont montré successivement M. MANTEL et S. AMIEL (85), J.N. WEAVER (86) et M. JAN M. JANSSENS et collaborateurs (87).

(*) De nombreuses autres techniques de préconcentration sélectives de l'uranium ont été décrites dans la littérature reposant sur l'échange d'ions (88), la chélation (89), l'extraction liquide-liquide (90), l'absorption sur support organique (91), ou encore la coprécipitation (92).

C'est pourquoi nous avons décidé d'appliquer la préconcentration sur cellulose phosphate au dosage de traces d'uranium dans des eaux naturelles.

Deux exemples vont illustrer cette technique.

Dans un premier temps, nous avons fait cette détermination de manière ponctuelle dans l'Arve et le Rhône, à Genève. Dans un second temps, nous avons voulu faire ces dosages le long d'un cours d'eau (le Trient) afin de pouvoir étudier la répartition en uranium tout au long de son cours.

II-1-1 Procédure

Les échantillons d'eau (un litre), prélevés dans les différents sites, ont été filtrés sur Millipores. A ces solutions, 5 ml d'acide nitrique 10M ont été ajoutés. A la moitié des échantillons, une quantité connue d'uranium a été ajoutée en tant que standard. La préconcentration sur filtres cellulose phosphate a alors été effectuée. Le temps de recyclage était de 6h 40 mn (400 mn). Les filtres ont ensuite été séchés et scellés dans des sachets de polyéthylène.

Pour l'analyse des eaux du Rhône et de l'Arve, les échantillons ont été irradiés à un flux de $10^9 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ pendant 20 mn. Les échantillons ont été comptés après des temps de décroissance variant de 2 à 40 mn. Le temps de comptage était 500 sec.

Pour l'étude de la répartition de l'uranium dissout le long du Trient, le nombre de filtres à irradier étant grand, l'irradiation a eu lieu à Würenlingen, à un flux de 10^{12} n/cm².sec pendant 30 mn. Les temps de décroissance variaient entre 24 et 48 heures, et les temps de comptage étaient 500 sec.

Les photopics utilisés pour les déterminations étaient le pic de 74,6 keV de l'uranium 239 ($^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U}$) pour les irradiations à fiable flux et, pour les irradiations à fort flux, les pics de 103,6 keV (Pu-K_{α_1}) et 106,1 keV du neptunium 239 ($^{238}\text{U}(n,\gamma)^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np}$).

II-1-2 Résultats

Les résultats obtenus se trouvent résumés dans les Tableaux II-1 et II-2 respectivement pour les dosages ponctuels de l'Arve et du Rhône, et pour l'étude des eaux du Trient. Les résultats de cette deuxième étude sont aussi reportés sur la carte de la Figure II-1.

Tableau II-1 Résultats de dosages dans le Rhône et l'Arve

Lieu de prélèvement	Quantité d'uranium
Pont Sous-Terre (Rhône)	$1,73 \pm 0,11 \mu\text{g/l}$
Quai E. Ansermet (Arve)	$1,47 \pm 0,14 \mu\text{g/l}$

Figure II-1 Carte de la vallée du Trient sur laquelle les résultats obtenus ont été reportés



Tableau II-2 Résultats des dosages effectués le long
 du Trient

Lieu de prélèvement	Quantité d'uranium
(a)	$< 10^{-2} \mu\text{g/l}$
(b)	$1,17 \pm 0,16 \mu\text{g/l}$
(c)	$2,55 \pm 0,18 \mu\text{g/l}$
(d)	$2,54 \pm 0,19 \mu\text{g/l}$
(e)	$0,41 \pm 0,08 \mu\text{g/l}$
(f)	$0,37 \pm 0,08 \mu\text{g/l}$
(g)	$1,61 \pm 0,16 \mu\text{g/l}$
(h)	$2,26 \pm 0,16 \mu\text{g/l}$
(i)	$0,86 \pm 0,10 \mu\text{g/l}$

II-1-3 Discussion

II-1-3-1 Discussion des résultats des analyses du Rhône
et de l'Arve à Genève

Ces analyses ponctuelles ne se prêtent à aucune interprétation. Nous pouvons cependant affirmer que la détermination se fait avec une précision satisfaisante et que les résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux de J.P. BLANC (93).

II-1-3-2 Discussion des résultats des dosages effectués
le long du Trient

Tous les résultats obtenus paraissent logiques. Dans la toute première partie du Trient, nous voyons qu'il

y a un rapide enrichissement en uranium de l'eau, partant de moins de 10 ng/l au premier point pour arriver à 2,55 µg/l au troisième point, à 6 km du glacier. Du kilomètre 6 au kilomètre 16, soit à son arrivée dans le Rhône, l'enrichissement ne se fait pratiquement plus. La teneur est stable malgré l'effet de dilution dû au cours d'eau de teneur en uranium plus faible, venant se joindre à lui.

Un seul point peut surprendre, c'est le point (h) qui correspond à un tout petit affluent de l'Eau Noire, dont la teneur en uranium est assez élevée (2,26 µg/l). Cela peut s'expliquer par le fait que ce n'est pas une eau de ruissellement mais une eau de source. Son enrichissement a pu se faire lors de son passage sur certaines couches géologiques.

Il est à regretter que nous ne disposions pas de données sur les propriétés chimiques et physiques de l'eau aux différents points de prélèvement (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , T , ... etc.), ce qui nous aurait permis de mieux interpréter les résultats.

II-2 DOSAGE DE TERRES RARES DANS DES ECHANTILLONS DE ROCHES

L'analyse d'éléments traces dans les roches, plus particulièrement de l'uranium et des terres rares, présente un grand intérêt pour les géophysiciens, respectivement pour la datation et la génèse des roches.

Les filtres en cellulose phosphate présentant une grande affinité pour ces éléments, nous avons alors essayé d'appliquer à ce problème la préconcentration sur filtres cellulose phosphate suivie d'activation neutronique et spectrométrie X à haute résolution.

II-2-1 Procédure

Pour une détermination, trois échantillons de roche finement pulvérisée de 1 gramme sont mis séparément dans des capsules de platine. L'attaque de la roche se fait alors par adjonction de 15 ml d'acide fluorhydrique "pa" concentré, 2 ml d'acide nitrique "pa" concentré et de 5 ml d'acide sulfurique "pa" à 50 %. Le tout est évaporé à sec, puis repris par 5 ml HF, 1 ml HNO_3 et 2 ml H_2SO_4 à 50 %. La solution ainsi obtenue est réévaporée à sec sur bain-marie puis sur plaque chauffante jusqu'à disparition des fumées blanches.

Le résidu est repris par 5 ml d'acide nitrique concentré et dilué à 1 litre avec de l'eau déionisée et bidistillée. Le pH est alors ajusté à pH 2 avec NH_4OH "pa" concentré.

La préconcentration sur les filtres cellulose phosphate est alors effectuée pendant 7 h (débit : 25 ml/mn).

Les filtres sont séchés et irradiés pendant 12h à un flux de $5.10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ avant d'être comptés en spectrométrie X pendant 500 sec après des temps de décroissance de l'ordre de 24h.

II-2-2 Résultats

Une roche de type Syénite a été utilisée pour tester la méthode proposée. Seul l'euporium a été analysé quantitativement.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 Résultats de la détermination d'Eu dans
une roche (Syénite)

Méthode	Résultats
P-81	$1,5 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$
Autre méthode (94)	$1,68 \pm 0,08 \mu\text{g/g}$

II-2-3 Discussion

L'analyse quantitative de l'euporium montre un parfait accord avec la valeur donnée par P. VOLDET (94). Nous pouvons donc considérer ce premier essai comme très encourageant. Cette méthode est d'autant plus attractive qu'il ne serait plus nécessaire de recourir à de nombreuses et fastidieuses séparations chimiques. De plus, elle présente l'avantage de permettre la détermination de l'uranium simultanément à celle des terres rares.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS TRACES LE LONG DU
RHONE VALAISAN, DU GLACIER AU LAC LEMAN (APPLICATION DE
la préconcentration sur filtres chargés de résine am-
monique)

Cette étude repose sur l'analyse d'échantillons d'eau et de sédiments prélevés en onze sites uniformément répartis tout au long du Rhône valaisan (cf Figure III-1). Elle va donc nous permettre :

- 1) d'étudier la distribution d'éléments d'intérêt géologique (tels que l'uranium et le tungstène) et d'importance écologique (tels que le mercure, le cuivre et le zinc) dans chacune des deux phases,
- 2) de formuler des hypothèses quant à leur genèse.

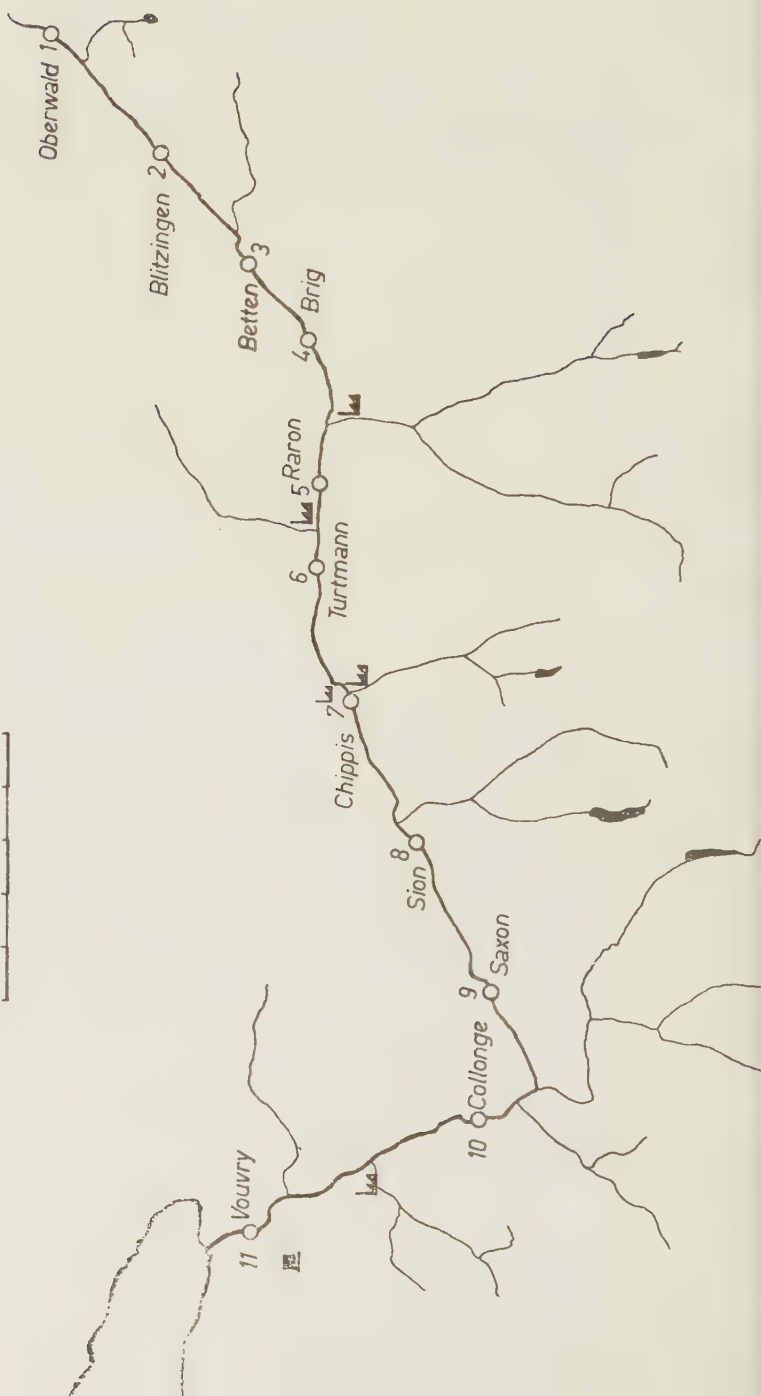
Ce chapitre comprend quatre volets :

- le premier dans lequel sont déterminés certains paramètres physicochimiques de l'eau lors des prélèvements,
- le deuxième qui est l'analyse des éléments traces dans les divers échantillons d'eau,
- le troisième qui est l'analyse des éléments traces dans les sédiments,
- alors que le quatrième fait place à la discussion des résultats obtenus.

Figure III-1 Situation des onze lieux de prélèvement le long du Rhône valaisan



0 25 km



III-1 DETERMINATION DES PARAMETRES PHYSICOCHEMISTIQUES DE L'EAU

Les paramètres physicochimiques déterminés
sont :

- la température
- le pH
- la teneur en oxygène dissout
- la teneur en ion sulfate
- la teneur en phosphate total
- la conductivité
- le potentiel redox
- le poids de matière en suspension (mg/l)

Les mesures des cinq premiers paramètres ont été effectuées sur le terrain lors du prélèvement alors que les mesures des trois derniers paramètres ont été faites en laboratoire.

III-1-1 Appareillage et réactifs

Le pH et la teneur en oxygène dissout ont été déterminés respectivement au moyen d'un pH-mètre portable Metrohm E280 avec électrode de verre et d'un Fieldlab Oxygen Analyser 100802 muni d'une électrode 39553 de Beckman.

Les déterminations en ions sulfate et en phosphate total ont été effectuées au moyen d'un appareillage HACH Chem. Comp. DR-EL/2.

Les méthodes utilisées sont la turbidimétrie pour le sulfate (précision $\cong 10 \%$) et la colorimétrie pour les phosphates (méthode de l'acide ascorbique, précision 2-3 %). Les réactifs utilisés sont tous des réactifs HACH (Ames, Iowa, USA).

La conductivité des échantillons a été mesurée au moyen d'une cellule de mesure EA 608 couplée à un pont de mesure Metrohm E382.

Quant au potentiel redox, les mesures ont été faites au moyen d'une électrode de platine combinée, couplée à un pH-mètre Metrohm.

Les estimations de la teneur en suspension ont été effectuées par pesée, après filtration d'échantillons d'un litre d'eau, de filtres milipore HAWP04700 (0,45 μ) tarés (précision $\cong 10 \%$).

III-1-2 Résultats

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau III-1.

III-2 DOSAGE DE QUELQUES ELEMENTS TRACES DANS LES ECHANTILLONS D'EAU

III-2-1 Conditions expérimentales

En chaque point, six échantillons d'un litre d'eau ont été prélevés et filtrés sur Milipore HAWP04700 (0,45 μ). Un millilitre de cyanure 1M a immédiatement

Tableau III-1 Paramètres physicochimiques de l'eau aux lieux de prélèvement

site	distance [km]	t [°C]	$\left[\text{PO}_4^{3-} \right]$ [mg/l]	$\left[\text{SO}_4^{2-} \right]$ [mg/l]	χ [$\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	E _{ox-red} [mV]	suspensions [mg/l]
(1) Oberwald	6	0,5 (8)	0,15 (17)	8 (4)	49 (8)	260 (100)	-
(2) Blitzingen	21	3,0 (48)	0,00 (0)	14 (7)	132 (23)	250 (96)	2,0
(3) Betten	34	4,2 (68)	0,00 (0)	170 (85)	540 (93)	222 (85)	16,0
(4) Brig	44	4,0 (65)	0,10 (11)	28 (14)	158 (27)	246 (95)	8,4
(5) Raron	59	4,0 (65)	0,00 (0)	40 (20)	194 (33)	244 (94)	34
(6) Turtmann	67	4,2 (68)	0,05 (6)	43 (22)	228 (39)	244 (94)	29
(7) Chippis	80	6,2 (100)	0,90 (100)	200 (100)	581 (100)	190 (73)	38
(8) Sion	97	5,4 (87)	0,12 (13)	75 (38)	285 (49)	200 (77)	30
(9) Saxon	115	5,5 (89)	0,10 (11)	60 (30)	256 (44)	205 (79)	52
(10) Collonges	130	5,2 (84)	0,15 (17)	44 (22)	209 (36)	212 (82)	29
(11) Vouvrý	156	5,9 (95)	0,25 (28)	93 (47)	315 (54)	210 (81)	35

() valeur relative exprimée en % du maximum observé

été ajouté, ainsi que des standards dans deux des six échantillons (1 ml d'une solution contenant 50 ppm de cuivre et de zinc, 10 ppm d'uranium, 1 ppm de tungstène et 0,01 ppm de mercure).

Dès l'arrivée en laboratoire, la préconcentration (sur filtre Reeve Angel SB-2) a été immédiatement opérée sur les échantillons. Les échantillons qui n'ont pu être traités immédiatement, pour des raisons matérielles, ont été congelés afin d'éviter les pertes par adsorption pendant le stockage.

Une fois la préconcentration effectuée, les filtres ont été séchés et scellés dans des sachets de polyéthylène. Ils ont ensuite été irradiés pendant 12h à un flux de 5.10^{12} n/cm².sec. Après irradiation, les filtres sont transférés dans de nouveaux sachets en polyéthylène et comptés pendant 500 sec après des temps de décroissance compris entre 24 et 52h.

III-2-2 Résultats

les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau III-2.

III-3 DOSAGE DE QUELQUES ELEMENTS TRACES CONTENUS OU ADSORBES SUR LES SEDIMENTS

III-3-1 Procédure

Deux techniques ont été utilisées :

Tableau III-2 Détermination des éléments traces dissouts

site	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	W [µg/l]	Hg [ng/l]	U [µg/l]
(1) Oberwald	1,4 ± 0,1 (19)	<10	0,39 ± 0,03 (43)	4,8 ± 1,2 (83)	2,9 ± 0,3 (28)
(2) Blitzingen	1,5 ± 0,1 (20)	"	0,58 ± 0,05 (64)	3,6 ± 1,1 (63)	3,3 ± 0,3 (32)
(3) Betten	3,0 ± 0,2 (40)	"	0,69 ± 0,05 (76)	4,2 ± 1,1 (76)	4,8 ± 0,2 (46)
(4) Brig	5,7 ± 0,2 (77)	"	0,53 ± 0,05 (58)	3,0 ± 1,2 (53)	4,2 ± 0,3 (40)
(5) Raron	6,8 ± 0,3 (92)	"	0,28 ± 0,03 (31)	2,2 ± 1,2 (37)	2,2 ± 0,2 (21)
(6) Turtmann	7,4 ± 0,3 (100)	"	0,86 ± 0,05 (94)	3,2 ± 0,8 (56)	3,4 ± 0,4 (33)
(7) Chippis	2,6 ± 0,1 (35)	"	0,72 ± 0,05 (79)	5,7 ± 1,0 (100)	10,4 ± 0,4 (100)
(8) Sion	6,7 ± 0,2 (90)	"	0,32 ± 0,03 (35)	<1,5	2,2 ± 0,2 (21)
(9) Saxon	1,5 ± 0,1 (20)	"	0,18 ± 0,03 (20)	2,7 ± 0,7 (52)	2,6 ± 0,1 (25)
(10) Collonges	2,1 ± 0,1 (28)	"	0,91 ± 0,05 (100)	1,6 ± 1,0 (28)	4,6 ± 0,3 (44)
(11) Vouvrý	5,0 ± 0,3 (68)	"	0,84 ± 0,05 (92)	4,4 ± 0,8 (79)	10,1 ± 0,4 (97)

() valeur relative exprimée en % du maximum observé

(a) L'extraction par le cyanure

De chacun des onze échantillons de sédiment sec, trois prises de 0,5g ont été mises dans des tubes de polyéthylène contenant 1ml d'une solution 1M en KCN. Les tubes sont alors fermés et agités pendant 12h. Le contenu des tubes est ensuite filtré sur milipore HAWPO4700 et le sédiment résiduaire est lavé avec 50ml d'eau déionisée et bidistillée. Les filtrats sont recueillis et recyclés pendant 20mn au travers de filtres chargés de résine anionique micropulvérisée (SB-2).

(b) L'extraction par l'acide chlorhydrique

La technique est identique à l'extraction par le cyanure, sauf que l'extraction se fait par 1ml d'acide chlorhydrique à 18%.

Les filtres sont mis dans des sachets de polyéthylène et irradiés pendant 12h à un flux de 5.10^{12} n/cm².sec. Ils sont ensuite comptés par spectrométrie X et γ pendant 500 sec après des temps de décroissance variant entre 24h et 72h.

III-3-2 Résultats

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau III-3.

III-4 DISCUSSION

III-4-1 Discussion des paramètres physicochimiques

La Figure III-2 met en évidence deux discontinuités. La première discontinuité dans l'évolution des paramètres est mise en évidence au site No.3 (Betten). En ce point-là, nous avons un minimum du potentiel redox et un maximum de la température, de la conductivité et de la concentration en sulfate (la concentration en phosphate est inférieure à la limite de sensibilité). La deuxième discontinuité est située au point No.7 (Chippis) où la température, la conductivité, la concentration en sulfate et la concentration en phosphate atteignent leur valeur maximum.

Le premier déséquilibre observé ne peut pas être mis sur le compte des rejets industriels, mais deux autres solutions peuvent être retenues :

- affleurement de couches géologiques
- apport par affluent.

Par contre, le deuxième déséquilibre peut être imputé à l'activité humaine. La preuve en est principalement la forte élévation de la température.

Il sera donc intéressant de suivre les concentrations des éléments traces dissouts et adsorbés sur les sédiments en ces points particuliers.

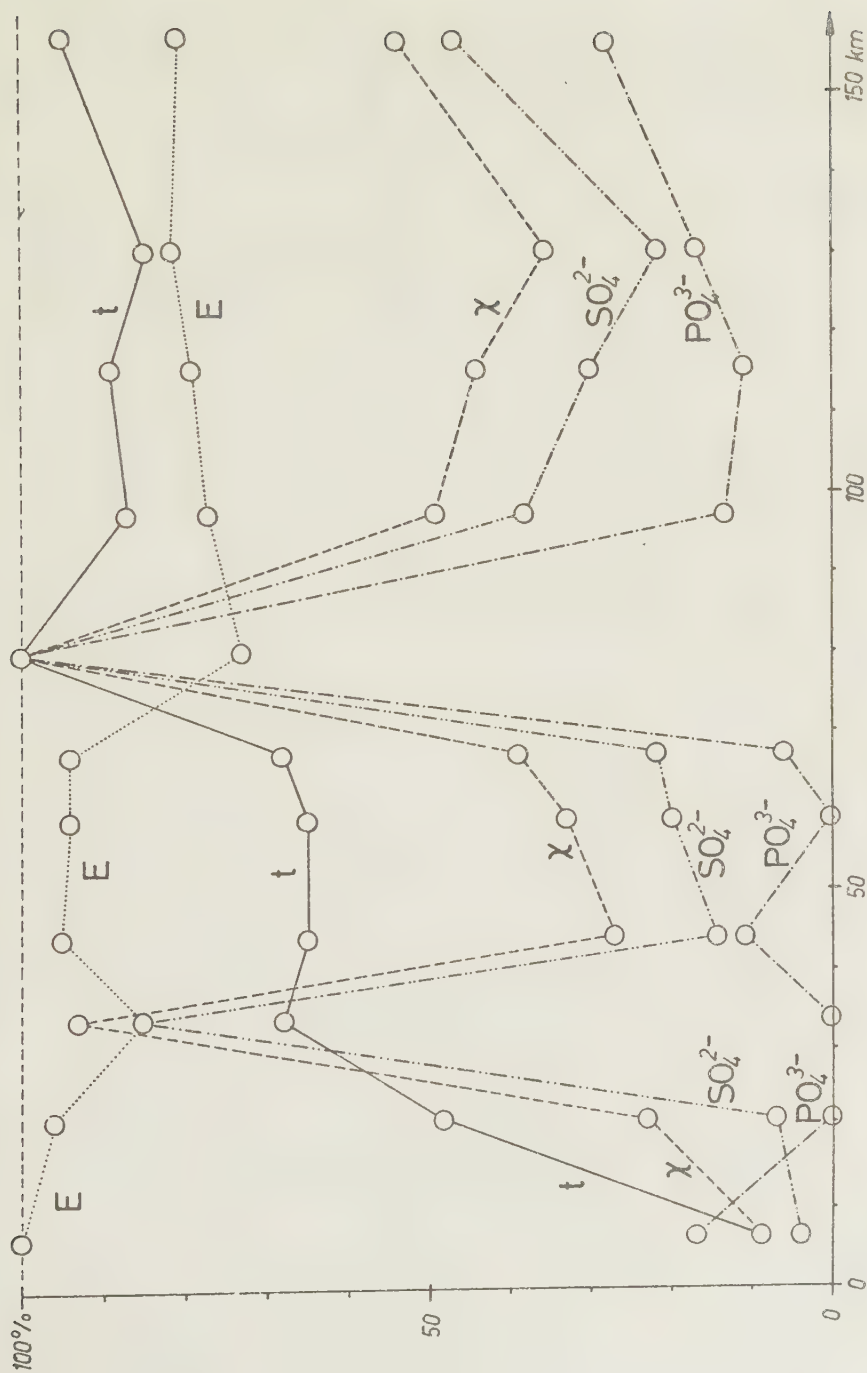


Figure III-2 Paramètres physicochimiques déterminés

III-4-2 Discussion des méthodes et des résultats des dosages des éléments traces

III-4-2-1 dosages des éléments dissouts

a) méthode

La méthode de détermination des éléments traces dissouts, par complexation à l'aide de cyanure et préconcentration sur filtres chargés de résine anionique, a déjà été discutée au chapitre I.

b) résultats

Pour chaque élément, les quantités d'élément dissout exprimées en % relativement à la valeur maximum observée ont été reportées en fonction du lieu de prélèvement (cf fig III-3 a, b, c, d, e, f et g).

La précision relativement pauvre des déterminations du mercure libre est due à des quantités anormalement grande de mercure dans le blanc.

III-4-2-2 dosages des éléments adsorbés sur les sédiments

a) méthode

La plupart des méthodes classiques d'analyse de sédiment reposent principalement sur l'extraction par cinq acides qui sont les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique, perchlorique, et fluorhydrique. De telles méthodes conduisent à une attaque très forte du sédiment, à une destruction des matières organiques, à une dissolution des éléments précipités et adsorbés et à l'extraction plus ou moins complète d'éléments se trouvant dans les silicates.

Notre optique étant de mettre en évidence d'éventuelles pollutions élémentaires, seuls les éléments adsorbés ou

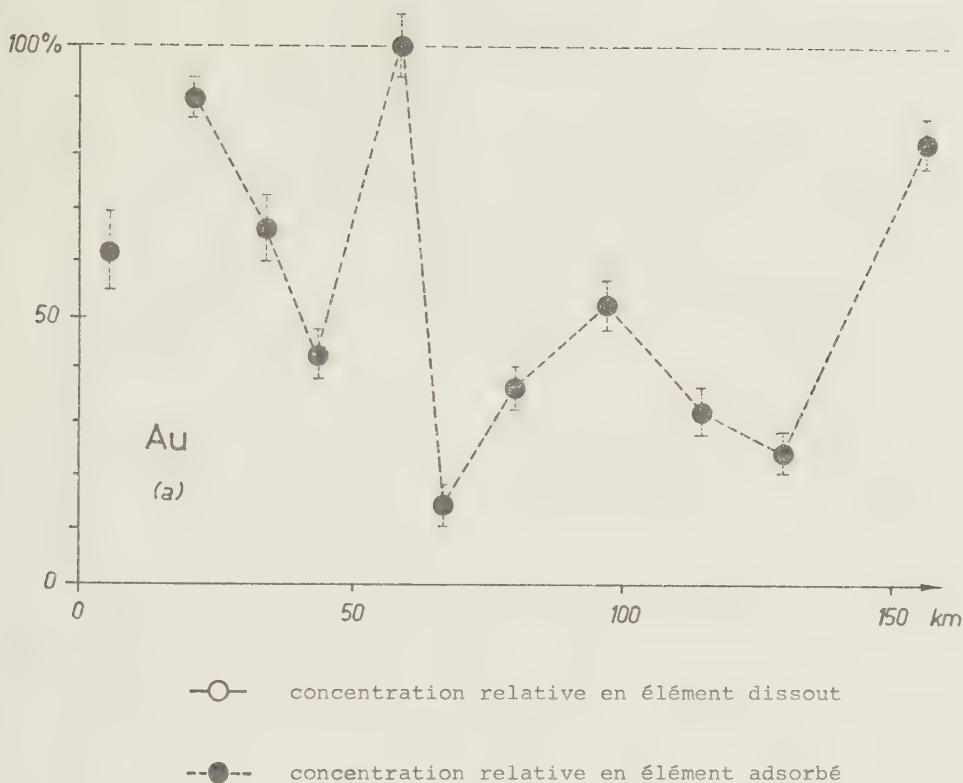
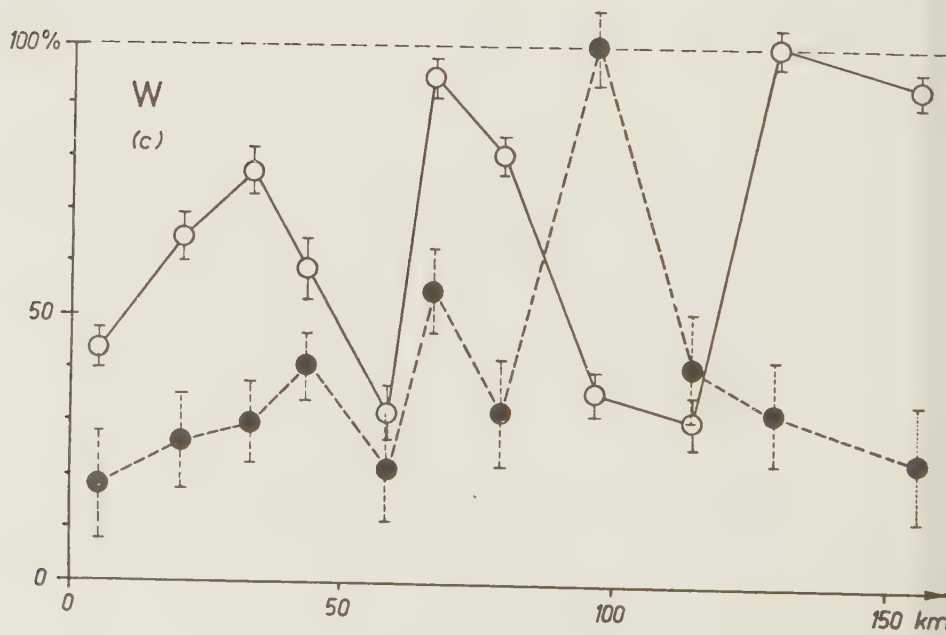
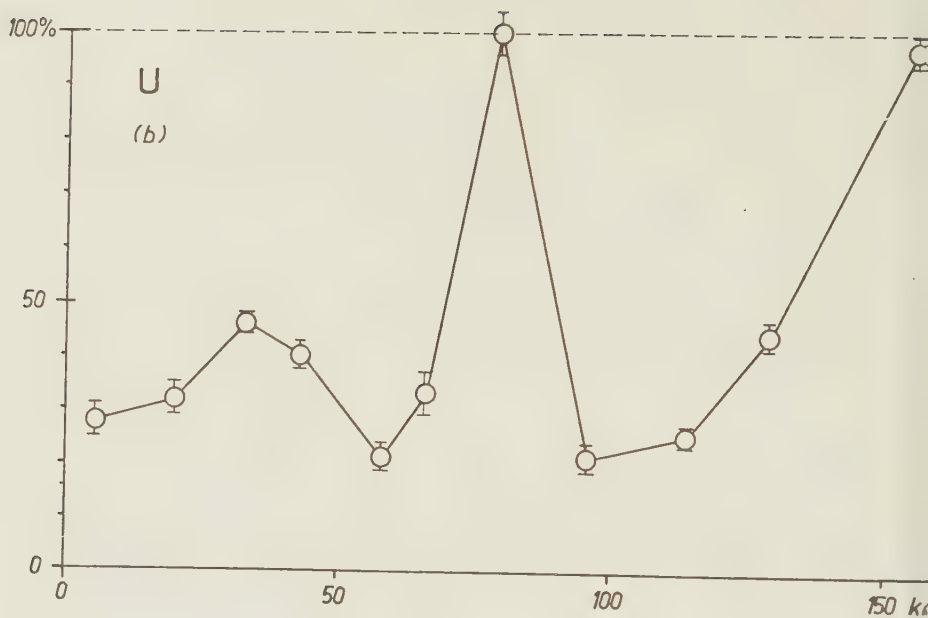
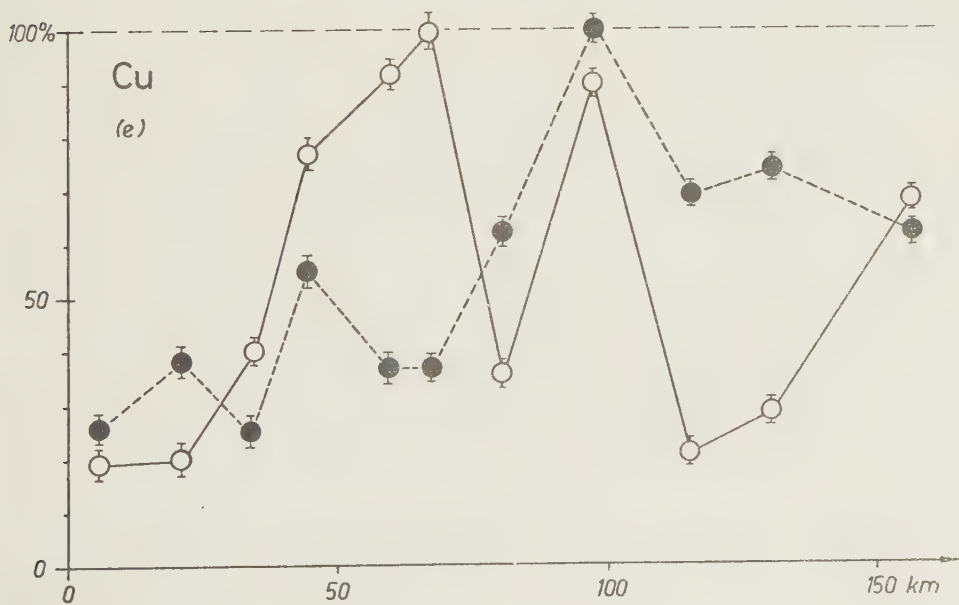
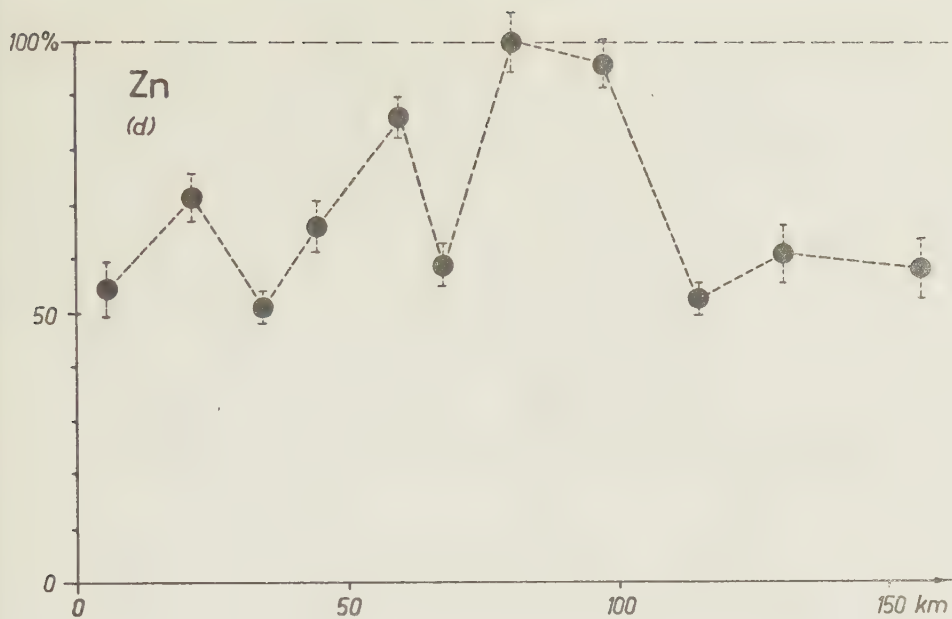
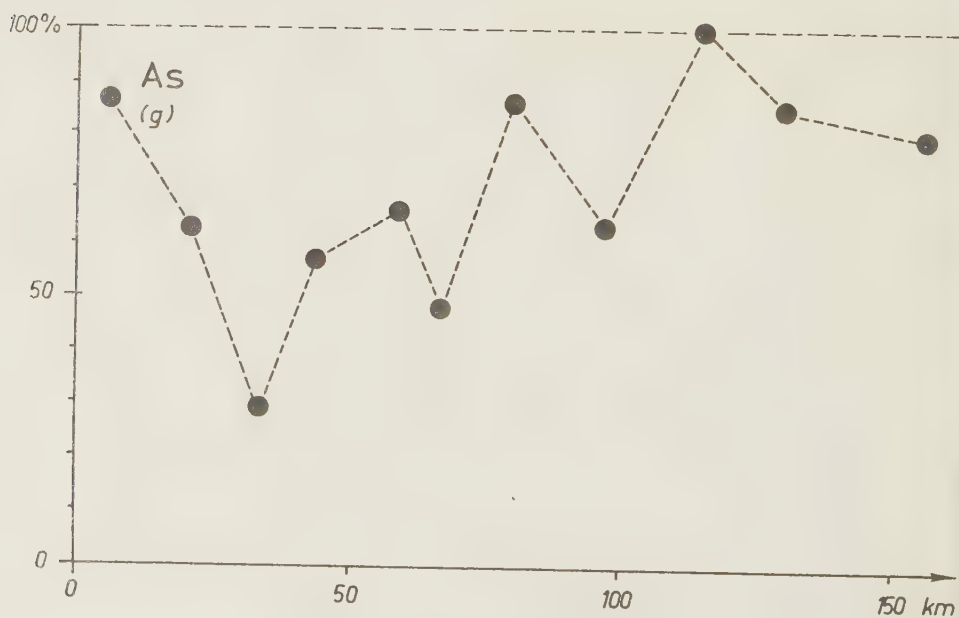
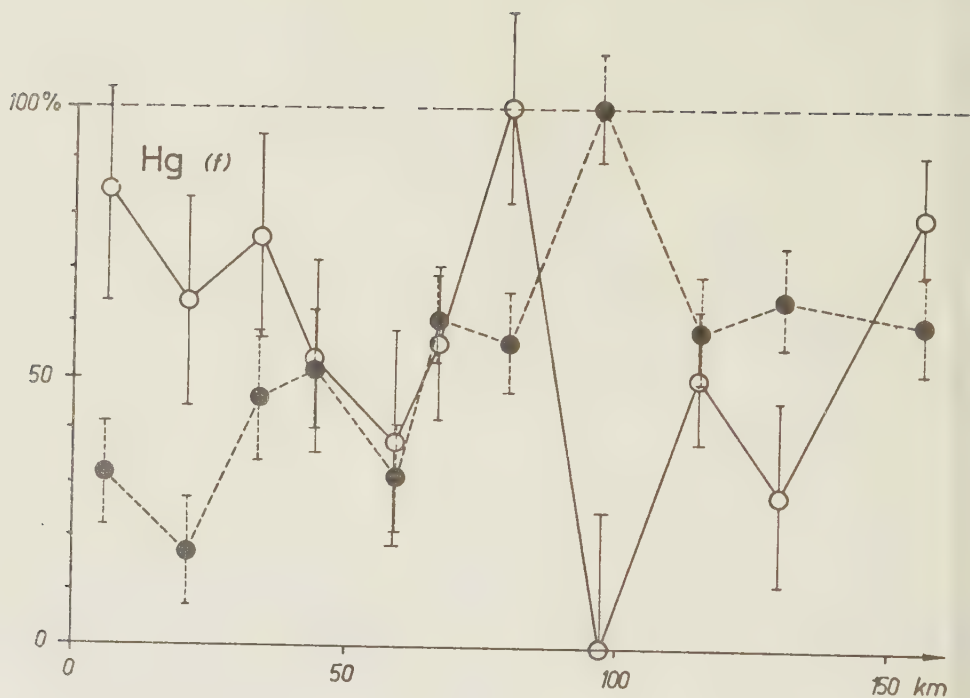


Figure III-3 Résultats obtenus pour les analyse des
eaux et des sédiments
a) pour l'or
b) pour l'uranium
c). pour le tungstène
d) pour le zinc
e) pour le cuivre
f) pour le mercure
g) pour l'arsenic







précipités nous intéressent. Il n'est donc pas nécessaire de faire une attaque très dure sur le sédiment (95). De plus nous voulions utiliser la préconcentration sur filtres chargés de résine anionique. C'est pourquoi nous avons choisi de faire des extractions avec des complexants tels que CN^- et Cl^- .

Les éléments qui ont été extraits par ces méthodes figurent au tableau III-4.

Tableau III-4 Eléments extraits par les chlorures et les cyanures, préconcentrés sur filtres anioniques

mode d'extraction	éléments extraits et préconcentrés					
HCl	W Au Hg U					
KCN	Cu	Zn	As	W	Au	Hg

Il nous a paru intéressant de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes pour le tungstène, l'or et le mercure. Les résultats obtenus ont été reportés de manière comparative au tableau III-5.

Il est alors possible de voir qu'aussi bien le mercure que l'or sont extraits plus complètement par le cyanure. Si nous faisons le rapport des quantités extraites par l'acide chlorhydrique et le cyanure, nous voyons que ces rapports peuvent être considérés comme pratiquement constants (0,54 à 0,75 pour l'or et 0,44 à 0,72 pour le mercure).

Tableau III-5 Comparaison des résultats obtenus par extraction par l'acide chlorhydrique et le cyanure

élément \ site	1	3	5	7	9	11
Au [ng/0,5g]	29 ± 4 (0,54) 54 ± 6	37 ± 5 (0,64) 58 ± 6	50 ± 5 (0,57) 87 ± 5	24 ± 4 (0,75) 32 ± 3	20 ± 4 (0,71) 28 ± 4	42 ± 4 (0,58) 72 ± 4
Hg [ng/0,5g]	11 ± 4 (0,58) 19 ± 6	18 ± 4 (0,67) 27 ± 7	8 ± 4 (0,44) 18 ± 6	23 ± 5 (0,72) 32 ± 7	22 ± 5 (0,61) 36 ± 7	26 ± 5 (0,70) 37 ± 6
W	(10,9)	(9,4)	(7,7)	(11,1)	(9,1)	(9,8)

les valeurs entre parenthèses sont celles du rapport entre la quantité d'élément extraite par HCl sur celle extraite par KCN.

Le plus grand pouvoir d'extraction du cyanure vis-à-vis de ces deux éléments peut être expliqué, bien que la destruction des carbonates ne puisse se faire, par le fait que les cyano-complexes de ces éléments sont plus stables que les chloro-complexes correspondants.

Pour le tungstène l'extraction en milieu acide est plus complète.

D'autre part, la précision relativement pauvre des déterminations effectuées peut s'expliquer, pour l'or et le mercure, par des quantités relativement grandes de ces éléments dans le blanc. Les éléments présents dans le blanc sont reportés dans le tableau III-6.

Tableau III-6 Eléments présents dans le blanc

élément	extraction KCN	extraction HCl
Cu	$0,6 \pm 0,1 \mu\text{g}$	
Zn	-	
As	-	
W	++	++
Au	$37 \pm 7 \text{ ng}$	$2,5 \pm 1,0 \text{ ng}$
Hg	$11 \pm 5 \text{ ng}$	$8 \pm 3 \text{ ng}$
U		+++

- élément introuvable dans le blanc

++ élément présent en assez grande quantité
analyse possible

+++ élément présent en grande quantité
analyse impossible

b) résultats

Les résultats de ces déterminations indiquent que les valeurs maximum observées d'éléments traces adsorbés sur les sédiments se trouvent, à l'exception de l'or, dans une zone comprise entre Chippis et Saxon.

Afin de pouvoir mieux interpréter ces résultats, nous les avons reportés, en les exprimant en % de la valeur maximum observée, dans les graphes des éléments dissouts correspondants.

III-4-3 Interprétation

L'uranium et le tungstène sont deux éléments d'intérêt géologique qui présentent d'après les résultats obtenus des comportements semblables. Leur concentration dans les eaux présente un premier maximum au niveau de Betten, point où l'on a déjà un maximum de température, de conductibilité et de concentration en sulfate. Le deuxième maximum se situe aux environs de Chippis.

Il faut remarquer que la concentration d'éléments traces adsorbés au niveau du sédiment augmente de manière quasi régulière puis brutalement après Chippis où elle devient maximale. Ce maximum de concentration correspond à une forte diminution de la concentration en élément dissout. Il est donc probable que l'élément coprécipite comme H.F.WALTON en a montré la possibilité (96).

Le même cas se retrouve pour le mercure: après le maximum de concentration de mercure dissout à Chippis elle tombe brutalement au dessous de la limite de sensibilité. Cette baisse de concentration correspond à un maximum de concentration dans les sédiments.

Pour le cuivre, le phénomène est radicalement opposé. On pourrait même parler d'anti-corrélation : sa concentration dans l'eau est très importante avant Chippis et passe par un minimum au niveau de Chippis.

Le zinc par contre présente, dans les sédiments, pratiquement le même comportement que le cuivre.

Remarque : Il est bien évident que le nombre de prélèvements ne permet pas de formuler avec certitude des hypothèses quant à la genèse des éléments traces étudiés.

Cependant, et pour conclure, les résultats obtenus montrent que les techniques mises au point dans ce travail permettraient une étude approfondie d'un milieu naturel de ce type.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.Shenberg et coll. Anal.Chem., 39, 7(1967), 780-785
- (2) K.K.S.Pillay, W.W.Miller, J.Radioanal.Chem., 2, 97(1969),
97-107
- (3) W.H.Zoller, G.E.Gordon, Anal.Chem., 42, 2(1970), 257-265
- (4) K.K.S.Pillay, C.C.Thomas, J.Radioanal.Chem., 2(1971), 107
- (5) J.Rosenberg, H.B.Wiick, Radiochem.Radioanal.Letters, 6,
1(1971), 45-55
- (6) M.Mantel, S.Amiel, Internat.Conf.Modern Trends in AA,
Saclay(1972)
- (7) R.D.Allen, W.Brookhart, Anal.Chem., 46, 9(1974), 1297-1299
- (8) M.Peisach, D.Comar, Radiochem.Radioanal.Letters, 8,
4(1971), 267-276
- (9) M.Menke et coll., Radiochem.Radioanal.Letters, 14,
3(1973), 217
- (10) M.H.Friedman et coll., Anal.Chem., 46, 2(1974), 236-239
- (11) N.Lavy, Radiochem.Radioanal.Letters, 17,
3(1974), 177-187
- (12) D.Blanc, G.Ambrosio, Eléments de Physique Nucléaire,
Paris: Masson et Cie(1967)
- (13) J.A.Cork, Radioactivity and Nuclear Physics,
Princeton: Van Nostrand(1957)
- (14) G.Friedlander, J.W.Kennedy, Nuclear and Radiochemistry,
New York: J.Wiley(1957)
- (15) W.E.Meyerhof, Elements of nuclear Physics,
New York: Mc Graw Hill(1967)
- (16) P.Lerch, Cours de Radiochimie, EPFL(1969)
- (17) R.Beeler, Cours de Radioprotection, Uni.GE
(1974)
- (18) Atome, 240, (1967), 125-126
- (19) M.Hors, C.Philis, Rapport CEA-R-3251(1967)
- (20) A.Liriant, Conf. CEA-CONF-2308(1973)
- (21) R.D.Baertsch, R.N.Hall, IEEE Trans.Nucl.Science, NS-17,
(1970), 234-240
- (22) R.D.Baertsch, IEEE Trans.Nucl.Science, NS-18,
(1971), 166-169
- (23) W.E.Drummond, IEEE Trans.Nucl.Science, NS-18,
(1971), 91-100
- (24) G.A.Armantrout, IEEE Trans.Nucl.Science, NS-19,
(1972), 494-499
- (25) R.H.Pehl et coll., IEEE Trans.Nucl.Science, NS-20,
(1973), 494-499

- (26) H.L.Malm et coll., IEEE Trans.Nucl.Science, NS-20, (1973), 500-509
- (27) J.Selz et coll., Chimia, 17, (1963) 354
- (28) A.Wittenbach, Chimia, 20, (1966) 119
- (29) D.F.Schutz,K.K.Turekian, Geochim.Cosmochim.Acta, 29(1965), 259
- (30) D.Z.Piper,G.G.Gotes, Anal.Chim.Acta, 47(1969), 560
- (31) T.E.Green et coll., Anal.Chem., 42, 14(1970), 1749
- (32) A.D.Matthews,J.P.Riley, Anal.Chim.Acta, 51(1970), 455
- (33) Niekerc et coll., Anal.Chem., 33(1961), 213
- (34) C.W.Blount et coll., Anal.Chem., 45(1963), 1045-1050
- (35) Koster et Schmuckler, Anal.Chim.Acta, 38(1967), 179
- (36) C.W.Blount et coll., Anal.Chim.Acta, 53(1971), 463
- (37) R.Fukai et coll., Nature, 211(1966), 726
- (38) R.E.Leiden et coll., Anal.Chem., 44(1972), 607
- (39) Shipman, Anal.Chem., 38(1966), 1175
- (40) Lund et Larsen, Anal.Chim.Acta, 70(1974), 299
- (41) H.Sion et coll., J.Symp.Ser., 2(1962), 959
- (42) C.L.Luke, Anal.Chim.Acta, 41(1968), 237
- (43) E.Rona et coll., Limnol.Oceanog., 7(1962), 201
- (44) B.W.Dixon et coll., US At. Energy Comm.Rept., TID-23295 Sect.3(1966)
- (45) D.W.Hayes et coll., US At. Energy Comm.Rept., TID-23295 Sect.4(1966)
- (46) K.S.Bhatki,A.N.Dingle, Radiochem.Radioanal.Letters, 3 (1970), 71
- (47) B.L.Twitty,M.W.Boback, Anal.Chim.Acta, 49(1970), 19
- (48) Srohal et Nothig-Huss, Microchim.Acta, (1974) 899
- (49) Kim et Zeitlin, Anal.Chim.Acta, 46(1969), 1
- (50) Strohal et coll., Microchim.Acta, (1972) 586
- (51) E.F.Spano,T.E.Green, Anal.Chem., 38, 10(1966), 1341
- (52) W.T.Grubb,P.D.Zemany, Nature, 176(1955), 221
- (53) A.Robert,R.Valles, Radiochem.Radioanal.Letters, 15, 4-5(1973), 279
- (54) T.E.Green et coll., Anal.Chem., 38(1966), 428
- (55) H.A.Van der Sloot, Proc.Internat.Conf.Modern Trends in AA.(1976), 1, 466-472
- (56) N.K.Ghattas, J.Radioanal.Chem., 24(1975), 327

- (57) N.F.Kember et coll., Nature, 175(1955), 572
- (58) N.F.Kember et coll., J.Chem.Soc., (1958) 3418
- (59) N.F.Kember, Analyst, 85(1960), 449
- (60) F.Kennedy,J.Davis, Chem. and Ind., (1956) 378
- (61) T.Bruce,R.W.Ashley, Atomic Energy of Canada Ltd.,
Rapport CRDC-1250(1966)
- (62) T.Bruce,R.W.Ashley, Analyst, 97(1967), 137
- (63) D.E.Becknell et coll., Anal.Chem.,43, 10(1971), 1230
- (64) A.Kolackowski,W.Jester, J.Radioanal.Chem., 16(1973), 21
- (65) K.A.Kraus,F.Nelson, dans The Structure of Electrolitic
Solutions, W.J.Hamer
- (66) A.Ringbom, Les Complexes en Chimie Analytique
Paris: Dunod(1966)
- (67) G.G.Gendre, Travail de diplôme, Uni.GE(1976)
- (68) D.E.Leiden,G.H.Luttrell, Anal.Chem., 47, 9(1975), 1612
- (69) J.Stary,K.Kratzer, Anal.Chim.Acta, 40(1968), 93
- (70) E.Still, Finska Kemistsamfundets Medd.,
73(1964), 90
- (71) C.M.Lederer et coll., Table of Isotopes, New York:
J.Wiley and sons(1968)
- (72) J.C.Leclerc,A.Corni, Neutron Activation Analysis Table,
Heiden and son Ltd.(1974)
- (73) C.Musikas et coll., CEA, BIST, 217(1976), 55
- (74) J.Bussac, Atomes, 254(1968), 295
- (75) C.Musukas et coll., Radiochem.Radioanal.Letters, 21,
3-4(1975), 193
- (76) S.Dogan,W.Haerdi, Anal.Chim.Acta, 84(1976), 89
- (77) S.Dogan,W.Haerdi, Anal.Chim.Acta, 76(1975), 345
- (78) S.Dogan, Thèse, Uni.Genève, n°1795(1977)
- (79) C.Bergerioux,J-P.Blanc, Proc.Internat.Conf.Modern Trends in
A.A.(1976), 1,
- (80) C.Bergerioux,J.P.Blanc, J.Radioanal.Chem., 37(1977), 823
- (81) L.Lopez,D.W.Hume, Anal.Letters, 6(1973), 343
- (82) W.B.Fitzgerald,W.B.Lyon, Nature, 242(1973), 472
- (83) C.Corvi, Thèse, Uni.Genève, n°1678(1975)
- (84) W.S.Lyon, Radiochem.Radioanal.Letters, 23,
1(1975), 1
- (85) M.Mantel,S.Amiel, Anal.Chem., 45, 14(1973), 2393
- (86) J.N.Weaver, Anal.Chem., 46, 9(1974), 1292

- (87) M.Janssens et coll., J.Radioanal.Chem., 26 (1975), 305
- (88) J.Korkisch, I.Steffan, Anal.Chim.Acta, 77 (1975), 312
- (89) L.R.Hathaway, G.W.James, Anal.Chem., 47, 12 (1975), 2035
- (90) E.Steines, Anal.Chim.Acta, 76 (1975), 461
- (91) H.A.Van der Sloot et coll., J.Radioanal.Chem., 25, 1 (1975),
99
- (92) I.Kuleff, T.Todorowski, J.Radioanal.Chem., 21, 2 (1974), 445
- (93) J-P.Blanc, Résultats non publiés
- (94) P.Voldet et W.Haerdi, Anal.Chim.Acta, 87 (1976), 227
- (95) H. Agemian, A.S.Y. Chau, Analyst, 101, 1207 (1976), 761
- (96) H.F. Walton, Chem. Eng. News, 20 (1960), 118

